

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-058451

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl. H01L 21/20  
H01L 21/205  
H01L 33/00

(21)Application number : 10-223279

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

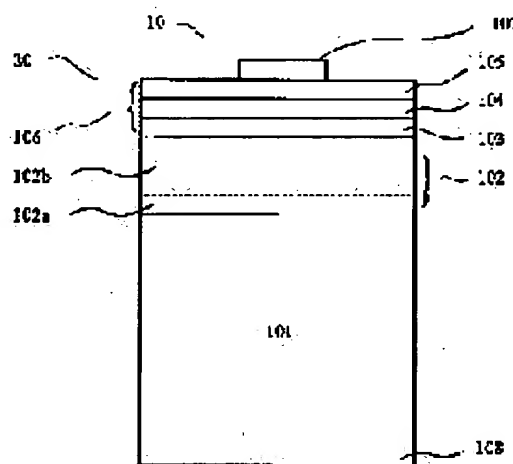
(22)Date of filing : 06.08.1998

(72)Inventor : UDAGAWA TAKASHI

**(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR ELEMENT AND ITS MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compound semiconductor element such as an LED which is superior in characteristics such as light emitting intensity, by constituting a laminated structure constituted of a group III nitride semiconductor crystal layer in which crystal system is regulated in hexagonal system on a cubic system substrate, such as Si single crystal.

**SOLUTION:** This compound semiconductor element is constituted of a laminated structuring member 20, in which a low temperature buffer layer 102 composed of boron phosphide based material whose subject is noncrystalline, a buffer layer composed of boron phosphide based crystal for which the ratio of boron phosphide polymer ( $B \alpha P \beta$  : 6 13,  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$ ) is set at least 95.0 wt.% and at most 99.8 wt.%, and the ratio of boron phosphide monomer (composition formula: BP) is set at least 0.2 wt.% and at most 5.0 wt.%, and a group III nitride semiconductor crystal layer, whose main structure is hexagonal, is formed on an Si single crystal substrate 101.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-58451

(P 2000-58451 A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H O I L 21/20

H O I L 21/20

5F041

21/205

21/205

5F045

33/00

33/00

C 5F052

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-223279

(22) 出願日 平成10年8月6日 (1998. 8. 6)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電

工株式会社総合研究所秩父研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

F ターム (参考) 5F041 CA21 CA25 CA33

5F045 AA04 AB14 AB15 AB17 AC03

AD07 AD13 AD14 AF03 BB12

CA11 DA53 DA61

5F052 CA01 DA04 DB01 GC03 JA10

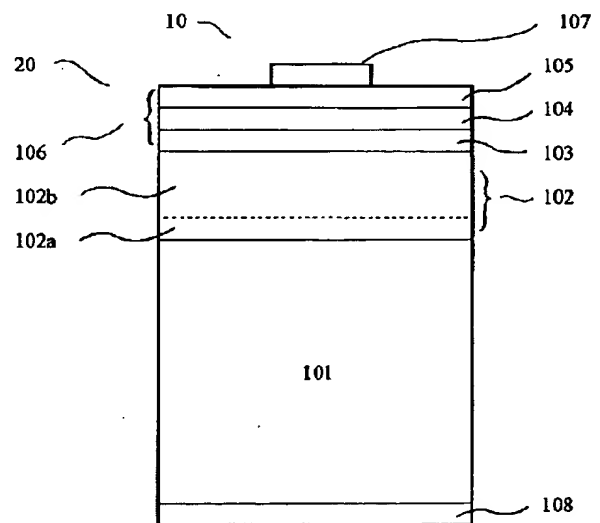
KA01

(54) 【発明の名称】 化合物半導体素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Si 単結晶等の立方晶基板上に、結晶系が六方晶系に統制されたIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構築し、発光強度等の特性に優れたLED等の化合物半導体素子を得る。

【解決手段】 Si 単結晶基板上に、非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、リン化硼素多量体 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$ :  $6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$  または  $\beta = 2$ ) の割合を95.0重量%以上99.8重量%未満とし、リン化硼素単量体 (組成式: BP) の割合を0.2重量%以上5.0重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、六方晶を主体としてなるIII族窒化物半導体結晶層とを形成した積層構造体から化合物半導体素子を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 珪素（元素記号：Si）からなる立方晶の単結晶基板と、

該単結晶基板上に形成された非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、

該低温緩衝層上に形成された、リン化硼素多量体（ $B\alpha P\beta$ ： $6 \leq \alpha \leq 13$ 、 $\beta = 1$  または  $\beta = 2$ ）の割合を 95.0 重量%以上 99.8 重量%未満とし、リン化硼素単量体（組成式： $BP$ ）の割合を 0.2 重量%以上 5.0 重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、

前記単結晶基板上に前記の低温緩衝層及び緩衝層を介して積層された、六方晶を主体としてなる III 族窒化物半導体結晶層とを具備する積層構造体から構成される化合物半導体素子。

【請求項 2】 前記緩衝層は、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内在する結晶層から構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物半導体素子。

【請求項 3】 前記低温緩衝層を 200℃以上 550℃以下の温度で形成することを特徴とする請求項 1 乃至 2 に記載の化合物半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、立方晶の珪素（Si）単結晶基板上に六方晶を主体とする III 族窒化物半導体結晶層を積層するための技術に関し、特に、その技術を利用して作製した積層構造体から構成された化合物半導体素子を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 窒素（元素記号：N）を構成元素として含む III 族窒化物半導体結晶層は、短波長可視光発光デバイス或いは高周波電子デバイス等の化合物半導体素子用途の発光層やチャネル（channel）層等を含む積層構造体を構成するための結晶層として利用されている（例えば、Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 468（1977）、481～486 頁参照）。ここで III 族窒化物半導体は、 $Al\alpha Ga\beta In_{1-\alpha-\beta}N_{1-\gamma}My$ （ $0 \leq \alpha$ 、 $\beta \leq 1$ 、 $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ 、記号 M は窒素以外の第 V 族元素を表し、 $0 \leq \gamma < 1$ ）で表すことができる。

【0003】 従来にあつて、上記の III 族窒化物半導体からなる化合物半導体素子用途の積層構造体は、もっぱら、六方晶（hexagonal）系のサファイア（ $Al_2O_3$  単結晶）や炭化珪素（SiC）単結晶からなる基板上に、積層構成層を順次重層させて構成するのが常套であつた（例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Pt. 2, No. 10（1995）、L1332～L1335 頁参照）。また最近では、立方晶の珪素（Si）単結晶を基板として用いた II

I 族窒化物半導体の積層構造体から短波長光発光素子を構成する例がある（Appl. Phys. Lett., 72（4）（1998）、415～417 頁参照）。これは、Si 単結晶のようなダイヤモンド（diamond）型、或いは閃亜鉛鉱（zinc-blend）型の立方晶結晶を基板とすれば、（a）[011] 結晶方向への劈開を利用して個別素子（チップ）に裁断できる、

（b）半導体レーザー素子にあつては、劈開により簡便に光共振面を形成できる等の利点があることに依る。加えて、Si 単結晶のような導電性の立方晶結晶材料から基板を構成すれば、基板にオーミック電極が都合良く形成できるからである（Electron. Lett., 33（23）（1997）、1986～1987 頁参照）。

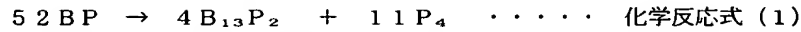
【0004】 しかしながら、珪素（Si）と例えばウルツ鉱（wurtzite）型の六方晶窒化ガリウム（化学式： $GaN$ ）との格子定数の差異（ミスマッチ（mismatch）度）は約 17% の大きさに達する（上記の Appl. Phys. Lett., 72（1998）参照）。このため、Si 単結晶基板上に  $GaN$  を初めてとする III 族窒化物半導体からなる連続性のある結晶層を、直接積層するのは困難となっている。

【0005】 そこで、Si 単結晶基板上にリン化硼素（組成式： $BP$ ）からなる緩衝層を設け、該緩衝層上に III 族窒化物半導体結晶層を成膜する技術が開示されている（特開平 2-275682 号公報参照）。しかし、Si 結晶（格子定数（ $a$ ）= 5.431 Å）と BP 結晶（ $a$  = 4.538 Å）との格子ミスマッチ度も約 16.5% に達する（J. Crystal Growth, 133/14（1972）、346～349 頁参照）。従つてこの場合も、通常は表面を平坦とする連続性のある BP 膜は形成できず、四角錐状の BP 成長島が散在した不連続な BP 膜が帰結されるのが通例であつた（洪澤 直哉、寺嶋 一高、「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24（No. 2）（1997）、150 頁参照）。すなわち、上層である III 族窒化物半導体結晶層を連続性のある平坦膜とするために優位に作用する連続性のある BP 緩衝層を、Si 基板上に安定して成膜することができなかった。

【0006】 またリン化硼素単量体（BP）は、立方晶の閃亜鉛鉱結晶型の III-V 族化合物半導体として分類されている（赤崎 勇編著、「III-V 族化合物半導体」（1994 年 5 月 20 日初版、（株）培風館発行）、148 頁参照）。閃亜鉛鉱型のリン化硼素単量体立方晶層の成膜に利用される温度は、例えば 850℃ から 1150℃ である（特開平 2-288371 号及び特開平 2-288388 号各公報参照）。

【0007】 しかし、過去の研究例に依れば（J. Am. Cer. Soc., 47（No. 1）（1964）、44～46 頁参照）、1000℃ を越える高温で

は、BPは次の化学反応式(1)に従い、硼素原子(B)とリン原子(P)の構成比率(B:P)を13:\*



また、MOCVD技術による成膜を例にすれば、成膜温度を1100℃~1250℃とすることにより $B_{13}P_2$ からなる結晶層が得られると報告されている(J. Crystal Growth, 24/25 (1974)、193~196頁参照)。硼素原子(B)とリン原子(P)との構成比(B:P)を6:1或いは13:2とするリン化硼素多量体は、菱面体構造(rhombic)の六方晶系結晶である(J. Am. Cer. Soc., 47 (1) (1964)、44~46頁参照)。本明細書では、リン化硼素多量体結晶とリン化硼素単量体結晶を併せて、リン化硼素(BP)系結晶と呼ぶ。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、Si基板上にIII族窒化物半導体結晶層を積層し積層構造体を構成する場合に、硼素原子(B)とリン原子(P)との構成比率を1対1とする閃亜鉛鉱結晶型の立方晶のリン化硼素(BP)単量体結晶層が、積層構造体構成層の下地層、所謂緩衝層として配置される従来例がある。

【0009】積層構造体の構成層を下地層上にエピタキシャル成長させるにあつて、成長層は下地層の結晶系を受け継いで生育する傾向がある。従つて、BP単量体から構成される立方晶の緩衝層上には、立方晶(cubic)相(phase或いはdomain)を主体とする結晶層が生育される傾向がある。一方、六方晶の下地層上の結晶層は、主に六方晶系の結晶から構成される確率が高くなる。本発明では、Si単結晶基板上へ六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層を形成することを意図している関係上、六方晶結晶を主体としてなる結晶層をもたらす要件を備えた結晶層から下地層を構成する必要がある。

【0010】しかしながら、六方晶の単一結晶相から構成される下地層を、本発明で基板として利用するダイヤモンド構造型の立方晶のSi単結晶基板に直接緩衝層として設けた場合、基板と下地層の晶系の相違に因り、Si基板と六方晶の下地層との接合界面近傍でミスマッチに因る格子の歪等が多量に発生する問題がある。このため、連続性のある緩衝層自体生育でき難く、しいては緩衝層上の堆積層の連続性も損なう問題が生ずる。

【0011】また、立方晶の基板上に成膜した六方晶のリン化硼素(BP)系結晶からなる緩衝層では、実際には六方晶相と立方晶相とが混在している。ここで、閃亜鉛鉱型BP単量体結晶(格子定数=4.538Å)と六方晶 $B_{13}P_2$ 多量体結晶(a軸格子定数=5.231Å)とでは、格子定数が相違する(上記のJ. Am. Cer. Soc., 47 (1) (1964)参照)。従つて、六方晶 $B_{13}P_2$ を主体としてなる結晶層の内部に

\*2とするリン化硼素多量体( $B_{13}P_2$ )に変態するのが明らかとなっている。

#### 化学反応式(1)

立方晶BP単量体結晶が存在する領域では、格子の不整に因る歪が発生する。このような晶系を相違する結晶相を内在する結晶層にあつては、晶系の相違に基づく格子歪、結晶欠陥や粒界等の発生に因り結晶性は悪化してしまう。また、その格子歪や結晶欠陥はより上層へと伝搬して、しいては、上層の結晶性を劣化させる原因となる。例えば、III族窒化物半導体結晶層では、その電子移動度が低下するなどの問題を生ずる。

【0012】即ち、本発明の趣旨に則り本発明が解決すべき課題を纏めれば、その第1は、ダイヤモンド構造型の立方晶Si基板上への六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層の積層を、充分に促せる下地層としての緩衝層の構成を明らかにすることにある。

【0013】第2の課題は、上記の第1の課題に付帯して、連続性を有するIII族窒化物半導体結晶層を与えるに必要な、連続性を有する下地層としての緩衝層を構成するための付帯的な要件を明確にすることにある。

【0014】また、第3は、六方晶相を主体として緩衝層を構成するにあつて、晶系を相違する六方晶相と立方晶相との混在による格子歪等を吸収でき、緩衝層の結晶性の劣化を回避できる構成を明らかにすることにある。本発明では、これらの課題を克服して、立方晶基板上に、基板との晶系の相違に起因する結晶性の劣化が回避された六方晶系のIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構成し、この積層構造体から例えば発光強度等の特性に優れる発光ダイオード(LED)等の化合物半導体素子を構成するものである。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、珪素(元素記号:Si)からなる立方晶の単結晶基板と、該単結晶基板上に形成された非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、該低温緩衝層上に形成された、リン化硼素多量体( $B_{\alpha}P_{\beta}$ :  $6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$ または $\beta = 2$ )の割合を95.0重量%以上99.8重量%未満とし、リン化硼素単量体(組成式:BP)の割合を0.2重量%以上5.0重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、前記単結晶基板上に前記の低温緩衝層及び緩衝層を介して積層された、六方晶を主体としてなるIII族窒化物半導体結晶層とを具備する積層構造体から構成される化合物半導体素子である。

【0016】また、上記の化合物半導体素子に於いては、前記緩衝層が、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内在する結晶層から構成されていることが好ましい。また本発明は、前記低温緩衝層を200℃以上550℃以下の温度で形成する上記の化合物半導体素子の製造方法である。

## 【0017】

【発明の実施の形態】複数の硼素原子 (B) とリン原子 (P) とからなるリン化硼素多量体 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$ ) 結晶には、硼素原子数 ( $=\alpha$ ) を6としリン原子数 ( $=\beta$ ) を1とする  $B_6P$  がある。また、 $\alpha=12$ 、 $\beta=2$  の  $B_{12}P_2$  及び  $\alpha=13$ 、 $\beta=2$  の  $B_{13}P_2$  などが知られている。本明細書でリン化硼素多量体とは、 $B_{\alpha}P_{\beta}$  にあって代表的な  $6 \leq \alpha \leq 13$  で  $\beta=1$  または  $\beta=2$  のリン化硼素多量体を云う。 $B_6P$  や  $B_{13}P_2$  のリン化硼素多量体結晶は菱面体構造 (rhombohedral) の結晶型を有する (上記の J. Am. Cer. Soc., 47 (1) (1964) 参照)。従って、例えば  $B_{13}P_2$  は、六方晶系結晶を主体とする結晶層を構成するのに好都合な材料として利用できる。

【0018】本発明では、Si 単結晶からなる立方晶の単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$  :  $6 \leq \alpha \leq 13$  で  $\beta=1$  または  $\beta=2$ ) を主体とする緩衝層を構成する。リン化硼素多量体結晶 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$  :  $6 \leq \alpha \leq 13$ 、 $\beta=1$  または  $\beta=2$ ) を主体として構成される六方晶の緩衝層上には、六方晶の III 族窒化物半導体結晶層が堆積され得るからである。即ち、本発明のリン化硼素多量体結晶 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$  :  $6 \leq \alpha \leq 13$ 、 $\beta=1$  または  $\beta=2$ ) を主体とする緩衝層は、上層として六方晶を主体とする III 族窒化物半導体結晶層の成長を促進する作用を有する。

【0019】しかし、直接 Si 単結晶基板上に高温で、六方晶を主体としてなる緩衝層の成膜を試みた場合、角錐状の成長島が散在するのみとなり、連続性のある緩衝層が安定して得られないのが通例である。そこで本発明では、六方晶を主体としてなる緩衝層、及び立方晶と六方晶とが混在してなる緩衝層を得る場合に共通して、立方晶の Si 基板と六方晶を主体とする緩衝層との中間に更に比較的低温で成膜した低温緩衝層を挿入した構成を採用する。この低温緩衝層は、リン化硼素系材料から構成されるが、結晶形態から見て非晶質 (amorphous) を主体として構成されるのを特徴とする。またこの低温緩衝層は、低温で成膜されるが故に、BP 単量体結晶を主体として構成される非晶質結晶層であることを特徴とする。このような低温緩衝層を Si 単結晶基板上に設けることにより、リン化硼素系結晶からなる緩衝層を連続性のある膜にすることができる。また、特にこの低温緩衝層の表層部を非晶質を主体として構成すれば、立方晶 Si 基板と上記の六方晶を主体としてなる緩衝層との不整合性を緩和する作用が発揮される。

【0020】非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層は、後に述べる緩衝層の成長に用いるのと同じ気相成長技術を用いて、比較的低温で成膜することにより得られる。膜の望ましい形成温度は概ね、約 150℃ から約 700℃ の範囲である。特に好ましいの

は、200℃ から 550℃ の範囲である。成膜温度を約 700℃ を越える高温とすると、多結晶或いは単結晶を主体とする結晶層となり易くなり、不都合である。また、約 150℃ 以下の低温では成膜自体が不安定で、所望の層厚の低温緩衝層を安定して得られない不都合がある。また、低温緩衝層として好適な層厚は、望ましくは最低でも数ナノメートル (nm) 程度以上である。例えば、約 5 Å ~ 約 10 Å 程度の極薄の低温緩衝層では、連続性のあるリン化硼素多量体からなる緩衝層を形成するに然したる効果を奏しない。

【0021】本発明では、上記の低温緩衝層を形成した立方晶の Si 単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶 ( $B_{\alpha}P_{\beta}$  :  $6 \leq \alpha \leq 13$  で  $\beta=1$  または  $\beta=2$ ) を主体とする緩衝層を構成する。緩衝層をリン化硼素多量体結晶を主体として構成するとは、緩衝層中のリン化硼素多量体結晶の含有量 (重量構成比率) が少なくとも全体の 95% 以上であることを云う。但し、 $B_{13}P_2$  などの六方晶結晶構成比率は 100% とはしない。即ち、六方晶の結晶から緩衝層の全体を構成することは回避する。 $B_{13}P_2$  などの六方晶結晶構成比率は 100% とすると、緩衝層と立方晶の Si 単結晶基板との格子不整合性が増大し、基板上に設ける緩衝層の結晶性がより劣るものとなるからである。また、立方晶相と六方晶相とが混在する結晶層に於いて、晶系の相違に因り発生する格子歪を都合良く吸収できる後述の構造を構成するには、緩衝層中に僅かではあるが立方晶結晶を存在させるのが望ましい。本発明が提示する晶系の相違に基づき発生する格子の歪を吸収する構造を有する緩衝層を構成するには、少なくとも 0.1 重量% 以上で、0.2 重量% 以上の構成比率で、緩衝層中に立方晶のリン化硼素単量体を存在させるのが好ましい。反面、リン化硼素単量体を約 10% 以上の重量構成比で含ませると、その上層の III 族窒化物半導体層を六方晶を主体として構成するに難がある。上層の III 族窒化物半導体結晶層を確実に六方晶を主体として構成するには、リン化硼素単量体の構成比率を好ましくは 5 重量% 未満とする。望ましい構成比率は、重量比率にして 0.1% 以上で 10% 以下であり、更に好ましくは 0.2 重量% 以上 5 重量% 未満である。換言すれば、好ましいリン化硼素多量体の構成比率は 95 重量% 以上で 99.8 重量% 未満である。六方晶の  $B_{\alpha}P_{\beta}$  の含有量は、一般的な X 線回折法などを利用して求めることができる。またそれにより、立方晶のリン化硼素単量体とリン化硼素多量体との構成比率も知ることができる。

【0022】六方晶のリン化硼素多量体を主体とする結晶層の内部に、立方晶のリン化硼素単量体結晶が存在する場合、双方間の格子の不整に因る歪が緩衝層の上層へと伝搬し、上層の結晶性を劣化させる。これを防止するために、本発明では、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる周期構造を内在する結晶層から緩衝

層を構成する。立方晶結晶相とは、より具体的には、閃亜鉛鉱結晶型のリン化硼素（BP）単量体結晶からなる相（phase）或いはドメイン（domain）である。六方晶結晶相とは、リン化硼素多量体結晶からなる相である。立方晶結晶相と六方晶結晶相との周期的重層構造から緩衝層を構成すると、該緩衝層内には積層不整が存在する。この積層欠陥（stacking fault）の発生により、結晶系の相違に基づく格子歪が吸収できる。即ち、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる周期構造を内在する緩衝層は、緩衝層を構成する結晶の結晶相の相違に起因する格子歪を吸収する作用を有するものである。換言すれば、積層不整を伴う立方晶相と六方晶相との交互の積層構成は、積層不整の発生により格子歪を吸収し、上層への歪の伝搬を抑制する作用を発揮するものである。

【0023】図1は、 $\text{BCl}_3 / \text{PCl}_3 / \text{H}_2$  系ハライドVPE法により、Si単結晶基板上に930℃で成膜した、六方晶の $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体としてなる緩衝層の内部結晶組織、特に立方晶のリン化硼素単量体（BP）が混在する領域の断面透過電子顕微鏡（TEM）像の模式図である。図1に示す $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体としてなる緩衝層102では、立方晶と六方晶の双方の晶系が共存する領域111に於いて、BPからなる立方晶結晶相からなる層109と $\text{B}_{13}\text{P}_2$ からなる六方晶結晶相からなる層110とが交互に周期的に積層した構成を含むのが特徴である。この結果、緩衝層を構成する結晶の結晶相の相違に起因する格子歪は、緩衝層内に存在する積層不整により、吸収される。

【0024】一般にリン化硼素系結晶からなる緩衝層は、下記のような気相成長技術を利用して成膜出来る。例えば、三塩化硼素（化学式： $\text{BCl}_3$ ）を硼素（B）源とし、三塩化リン（ $\text{PCl}_3$ ）をリン（P）源とするハライド（halide）気相成長（VPE）法により成膜出来る。また、ボラン（化学式： $\text{BH}_3$ ）或いはジボラン（化学式： $\text{B}_2\text{H}_6$ ）を硼素（B）源とし、ホスフィン（化学式： $\text{PH}_3$ ）などをリン（P）源とする有機金属熱分解気相成長法（MOCVD法）により成膜できる。また、三塩化硼素等のハロゲン化合物とホスフィン等のリンの水素化合物を原料とするハイドライド（hydride）気相成長法により成膜できる。

【0025】本発明の実施において、リン化硼素多量体結晶（ $\text{B}\alpha\text{P}\beta$ ： $6 \leq \alpha \leq 13$ ， $\beta = 1$ または2）を主体として緩衝層を構成するには、上記の気相成長法による緩衝層の成膜時に、硼素に対するリンの供給濃度比率を約150以下に設定すると都合が良い。例えば、ハライドVPE法では、三塩化硼素（ $\text{BCl}_3$ ）に対する三塩化リン（ $\text{PCl}_3$ ）の供給濃度比率を約100以下とするのが好ましい。

【0026】また前述の如く、BP系結晶層についての一般的な成長温度は約850℃以上、特に約1000℃

を越える高温である。しかし、約1100℃から1200℃の高温では、BP系結晶層の全体が六方晶のBP多量体結晶から構成されるものになってしまう。即ち、立方晶を好ましい重量比率をもって都合良く内在させることができない。これに対して、成膜温度を比較的低温に設定すると立方晶結晶相が出現する確率は上昇する傾向がある。本発明が提示する好適な含有量をもって立方晶結晶を含む六方晶を主体とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層を安定して得るに望ましく用いられる温度は、約800℃から約1050℃までである。

【0027】さらに、六方晶を主体とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層を得るにあつて、特に六方晶相と立方晶相との周期的構造を内在する緩衝層を獲得するには、成長温度の範囲をより限定する必要がある。 $\text{BCl}_3$ 等の三塩化合物を原料とするハライドVPE法では、好ましい成膜温度は大凡、850℃～950℃の範囲である。ジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）とホスフィン（ $\text{PH}_3$ ）を原料とするMOCVD法では、好適な成長温度は約900℃～約980℃である。この範囲外の温度、特に800℃近傍の低温で成膜した $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体とする緩衝層は、立方晶BPの含有量が約1.0%と増加し、また、図2に模式的に示した格子像に観られる如く、略全体が立方晶相からなる結晶粒113が、周囲の $\text{B}_{13}\text{P}_2$ の六方晶相からなる層110内に埋没した内部形態を有するものとなる。即ち、全体が立方晶相から構成される領域が独立して存在する事態を招き、立方晶相と六方晶相とが交互に積層してなる重層構造は帰結され難い状態となる。

【0028】

【実施例】（実施例1）以下、Si単結晶からなる立方晶の単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶（ $\text{B}_{13}\text{P}_2$ ）を主体として構成した緩衝層を介して積層した、六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層を具備する積層構造体から発光ダイオード（LED）を構成した場合を例にして本発明を具体的に説明する。

【0029】図3は本実施例に係わるLED10の概略の構成を示す断面図である。短波長可視光LED10は、{001}-Si単結晶を基板101とする積層構造体20を母体材料として構成されている。積層構造体20は、n形Si基板101の表面上に堆積した低温緩衝層を含む緩衝層102と、該緩衝層102上に積層したIII族窒化物半導体結晶層からなる発光部106とから構成されている。

【0030】層厚を約42μmとする緩衝層102は、第1の層102a及び第2の層102bの2層の重層構造から構成されている。Si基板101の表面に接合する第1の層102aは、三塩化硼素（化学式： $\text{BCl}_3$ ）／三塩化リン（化学式： $\text{PCl}_3$ ）／水素（ $\text{H}_2$ ）反応系ハライド（halide）VPE法により、350℃で成膜した厚さ約2μmのリン化硼素単量体（B

10

20

30

40

50

P) から構成されている。緩衝層 102 の一構成層である第 1 の層 102a は、リン化硼素の非晶質を主体として構成してある。非晶質以外の構成成分は、Si 基板 101 との接合界面に存在するリン化硼素単量体の単結晶体 (粒) と層 102a の略中央部に存在するリン化硼素単量体の多結晶体 (粒) が主なものである。第 2 の層 102b は、同様のハライド VPE 法により、 $\text{PCl}_3 / \text{BCl}_3$  の供給比を約 60 に設定し、 $1030^\circ\text{C}$  で第 1 の層 102a 上に成膜した結晶層である。同層 102b は、ジシラン (化学式:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) を使用して Si をドーピングした n 形層 (キャリア濃度 =  $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) で、層厚は約  $40 \mu\text{m}$  である。通常の X 線回折法に依って、第 2 の層 102b は六方晶  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  の含有量を 98 重量% とする六方晶結晶を主体とした緩衝層であることが証されている。第 2 の層 102b のその他の構成要素は、立方晶のリン化硼素単量体であり、その含有量は 2 重量% であった。

【0031】第 2 の層 102b の表面に積層した層は、緩衝層 102 の場合と同じくハライド VPE 法で成膜した Si ドープの n 形六方晶窒化ガリウム ( $\text{GaN}$ ) 層 103 である。n 形  $\text{GaN}$  層 (キャリア濃度 =  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) 103 上には、n 形の六方晶の窒化ガリウム・インジウム混晶 ( $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ ) 層 104 が堆積されている。n 形  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  層 104 上には、マグネシウム (Mg) ドープの p 形の六方晶窒化アルミニウム・ガリウム混晶 ( $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ ) 層 105 が積層されている。また、該 p 形  $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$  層 105 内のアルミニウム組成比 ( $=\gamma$ ) は、 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  層 104 との界面から表面に向かって該層の積層方向に、 $\gamma$  が 0.20 から 0 (零) に単調に略直線的に減少するように勾配を付している。LED 10 の発光部 106 は、層厚を約  $3 \mu\text{m}$  とする上記の n 形  $\text{GaN}$  層 103 を下部クラッド層とし、層厚を約  $0.08 \mu\text{m}$  とする上記の  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  層 104 を発光層とし、また、層厚が  $0.2 \mu\text{m}$  でアルミニウム組成比に勾配を付した上記の p 形  $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$  層 105 を上部クラッド層とするダブルヘテロ構造で構成している。

【0032】LED 10 の発光部 106 を構成する上記の各層 103、104、105 は、緩衝層 102 を構成する第 1 の層 102a として、Si 基板表面上に  $350^\circ\text{C}$  で低温緩衝層を敷設しているために、何れも連続性に優れる膜となっている。また、緩衝層 102 を構成する第 2 の層 102b を、 $\text{B}_{13}\text{P}_2$  を主体とする六方晶結晶からなる緩衝層から構成した故に、上記の各層 103、104、105 は六方晶を主体としてなる結晶型が統一されたものとなっている。各層 103、104、105 を構成する六方晶の III 族窒化物半導体結晶層の重量比率は、おしなべて 97% であった。

【0033】LED 10 の本体は、Si 単結晶基板 101 の裏面に n 形オーミック電極 108 を、また上部クラ

ッド層である Al 組成を勾配させた  $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$  層 105 の表面に p 形オーミック電極 107 を、各々配置して構成している。双方のオーミック電極 107、108 はともに Al から構成している。

【0034】電極 107、108 間に順方向に 20 ミリアンペア (mA) の動作電流を通流して、LED 10 を発光させた。LED 10 からは、発光中心波長を約  $455 \text{ nm}$  とし、半値幅を約  $12 \text{ nm}$  とするスペクトルを有する青色光が出射された。一般的な積分球を利用して測定される発光強度は、約 23 マイクロワット ( $\mu\text{W}$ ) の高強度となった。

【0035】(実施例 2) 本実施例では、実施例 1 に記載の LED と同様の LED を構成する際に、実施例 1 の場合とは異なり、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内包する緩衝層を具備した積層構造体から LED を構成する場合を例にして、本発明の内容をより具体的に説明する。

【0036】本実施例 2 に係わる LED 30 を図 4 に示す。本実施例 2 では、{001} - Si 単結晶基板 101 上に、ジボラン (化学式:  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) / ホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) / 水素 ( $\text{H}_2$ ) 系 MOCVD 法により  $400^\circ\text{C}$  で、非晶質の BP 単量体を主要としてなる第 1 の層 (低温緩衝層) 102a を堆積した。第 1 の層 102a の層厚は約  $15 \text{ nm}$  とした。第 1 の層 102a 上には、六方晶 (菱面体構造) の  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  を主体とする結晶層を、緩衝層 102 を構成する第 2 の層 (緩衝層) 102b として  $930^\circ\text{C}$  で成膜した。成膜時の  $\text{PH}_3 / \text{B}_2\text{H}_6$  供給比率 ( $=\text{V}/\text{III}$  比) は、約 120 に設定して成膜した。形成された第 2 の層 102b を構成する  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  以外の要素は、立方晶の BP である。第 2 の層 102b の立方晶 BP の含有量は、X 線回折分析法に依れば 4 重量% であり、六方晶  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  の含有量は 96 重量% であった。

【0037】層厚を約  $8 \mu\text{m}$  とする第 2 の層 102b の内部構成を断面 TEM 法で観察した結果に依れば、第 2 の層 102b の内部には、立方晶相と六方晶相が共存する領域が存在していた。ここで、立方晶相 (立方晶の格子配列を呈する層) と六方晶相 (六方晶の格子配列を呈する層) とが周期的に交互に積層してなる領域では、積層欠陥の発生に因る積層不整の存在が認められた。立方晶相と六方晶相との交互の周期的積層構造の内部では、この積層欠陥の発生に依り、都合良く結晶欠陥の上部への波及が抑制されているのが認知されるものとなった。

【0038】上述の如く結晶欠陥を吸収し、上部への欠陥の導入を抑制する構成からなる緩衝層 102 上に、上記の実施例 1 に記載の積層構造体と同様の層厚とキャリア濃度をそれぞれ有する Si ドープ n 形  $\text{GaN}$  層 103、 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  層 104 及び Al 組成比に勾配を付した  $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$  層 105 を積層した。そして、Si ドープ n 形  $\text{GaN}$  層 103 を下部クラッド層と



11

し、 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 層104を発光層とし、 $\text{Al}_{\gamma}\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ 層105（但し実施例1と同様に、Al組成比に $\gamma=0.20 \rightarrow 0$ という勾配を付している）を上部クラッド層とする発光部106を具備するLED用途の積層構造体40を構成した。積層構造体40には、実施例1と同様にp形及びn形オーミック電極107、108を設けた。

【0039】このようにして作製したLED30からは、順方向に20mAの電流を通過した際に、中心波長を455nmとする青色光が発せられた。本実施例2で作製したLED30は、前述の実施例1のLED10と発光波長は同一ながら、発光スペクトルの半値幅は約10nmと実施例1のLEDに比較し更に狭くなっていた。また、一般的な積分球を使用して測定される発光強度は約26 $\mu\text{W}$ であり、実施例1のLEDより更に高発光強度のLEDとなった。このように、結晶相の相違に起因する格子歪を吸収できる構成を内包する緩衝層上には、結晶欠陥が少ない結晶層からなる発光部が形成できるため、実施例1で作製したLEDに比較して実施例2では、より単色性に優れた高強度の青色LEDがもたらされる。

【0040】

【発明の効果】本明細書の請求項1に記載の発明に依れば、閃亜鉛鉱型立方晶のSi単結晶からなる基板上に、六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構成できる。この様な積層構造体からは、発光スペクトル半値幅が狭帯化されて単色性に優れ、かつ高い発光強度を有する等の特性に優れたLEDなどの化合物半導体素子がもたらされる。

【0041】特に、導電性がありしかもサファイアとは異なり明瞭な劈開性を呈する閃亜鉛鉱型のSi単結晶を基板として利用できることにより、例えば、LEDやLED等にあつては、オーミック電極の形成或いは裁断（チップ化）が容易に実施でき、上記の如くの特性に優れた化合物半導体素子が簡便に作製できる。

【0042】また、特に本明細書の請求項2に記載の発

12

明に依れば、結晶相の相違に起因する格子歪を都合良く吸収できる構成が提供でき、この構造を内在する結晶層を下地層として成膜された結晶性に優れたIII族窒化物半導体層からなる積層構造体からは、発光強度等の特性に優れたLED等の化合物半導体素子がもたらされる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる緩衝層の六方晶結晶相と立方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を示す図。

【図2】立方晶結晶相が六方晶結晶相内に単独で存在する状況を示す図。

【図3】実施例1に係わる積層構造体及びLEDの構成を示す断面図。

【図4】実施例2に係わる積層構造体及びLEDの構成を示す断面図。

【符号の説明】

10 発光素子（LED）

20 積層構造体

30 発光素子（LED）

40 積層構造体

101 Si単結晶基板

102 リン化硼素（BP）系緩衝層

102a 第1の層

102b 第2の層

103 下部クラッド層を構成する六方晶n形GaN層

104 発光層

105 上部クラッド層を構成する六方晶p形AlGaN層

106 六方晶III族窒化物半導体結晶層からなる発光部

107 p形オーミック電極

108 n形オーミック電極

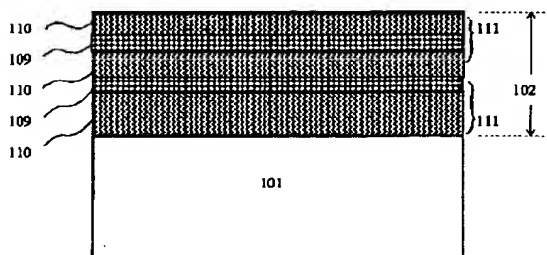
109 立方晶相からなる層

110 六方晶相からなる層

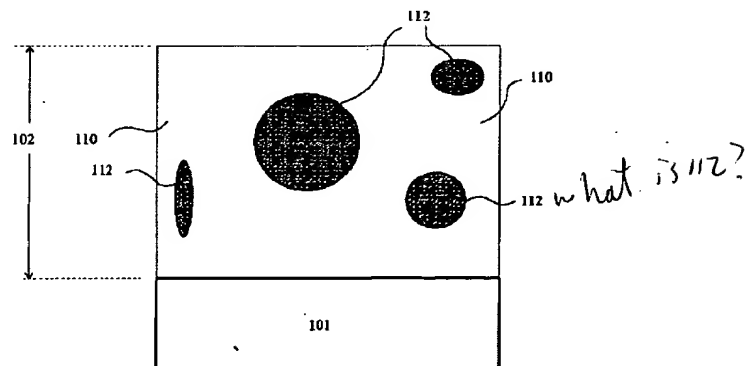
111 立方晶相と六方晶相とが共存する領域

112 立方晶からなる結晶粒

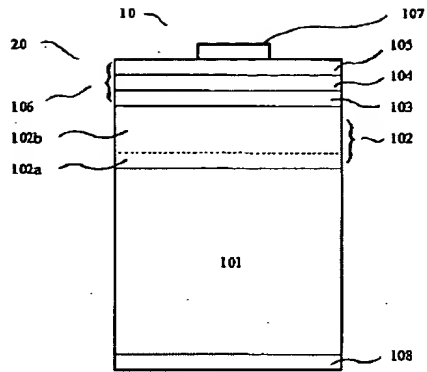
【図1】



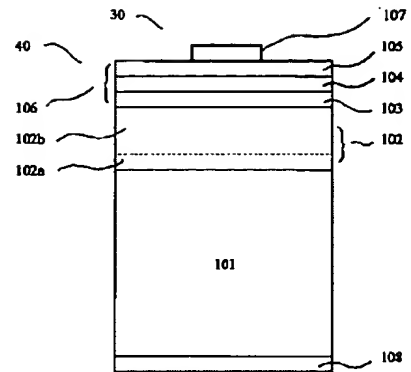
【図2】



【図 3】



【図 4】



NC

PAT-NO: JP02000058451A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000058451 A

TITLE: COMPOUND SEMICONDUCTOR ELEMENT AND  
ITS MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: February 25, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UDAGAWA, TAKASHI

COUNTRY

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHOWA DENKO KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10223279

APPL-DATE: August 6, 1998

INT-CL (IPC): H01L021/20, H01L021/205 , H01L033/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compound semiconductor element such as an LED which is superior in characteristics such as light emitting intensity, by constituting a laminated structure constituted of a group III nitride semiconductor crystal layer in which crystal system is regulated in hexagonal system on a cubic system substrate, such as Si single crystal.

SOLUTION: This compound semiconductor element is constituted of a laminated structuring member 20, in which a low temperature buffer layer 102 composed of

boron phosphide based material whose subject is  
noncrystalline, a buffer layer  
composed of boron phosphide based crystal for which the  
ratio of boron  
phosphide polymer (B

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-58451  
(P2000-58451A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 L 21/20		H 0 1 L 21/20	5 F 0 4 1
21/205		21/205	5 F 0 4 5
33/00		33/00	C 5 F 0 5 2

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-223279

(22) 出願日 平成10年8月6日 (1998.8.6)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 宇田川 隆

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社総合研究所秩父研究室内

(74) 代理人 100094237

弁理士 矢口 平

Fターム (参考) 5F041 CA21 CA25 CA33

5F045 AA04 AB14 AB15 AB17 AC03

AD07 AD13 AD14 AF03 BB12

CA11 DA53 DA61

5F052 CA01 DA04 DB01 GC03 JA10

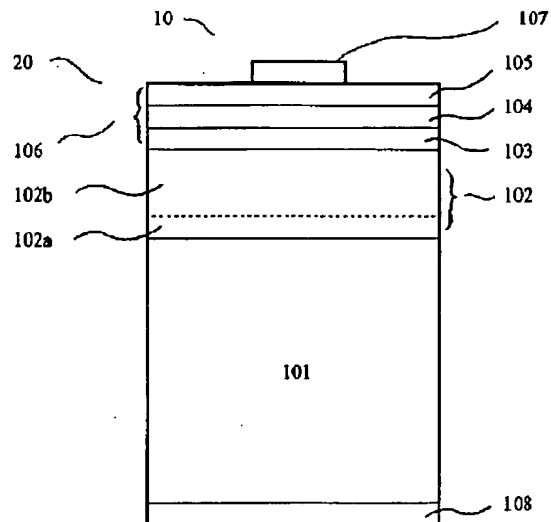
KA01

(54) 【発明の名称】 化合物半導体素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Si単結晶等の立方晶基板の上に、結晶系が六方晶系に統制されたIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構築し、発光強度等の特性に優れたLED等の化合物半導体素子を得る。

【解決手段】 Si単結晶基板の上に、非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、リン化硼素多量体 ( $B\alpha P\beta$ :  $6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$  または  $\beta = 2$ ) の割合を95.0重量%以上99.8重量%未満とし、リン化硼素単量体 (組成式: BP) の割合を0.2重量%以上5.0重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、六方晶を主体としてなるIII族窒化物半導体結晶層とを形成した積層構造体から化合物半導体素子を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素（元素記号：Si）からなる立方晶の単結晶基板と、

該単結晶基板上に形成された非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、

該低温緩衝層上に形成された、リン化硼素多量体（ $B\alpha P\beta$ ： $6 \leq \alpha \leq 13$ 、 $\beta = 1$  または  $\beta = 2$ ）の割合を95.0重量%以上99.8重量%未満とし、リン化硼素単量体（組成式：BP）の割合を0.2重量%以上5.0重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、

前記単結晶基板上に前記の低温緩衝層及び緩衝層を介して積層された、六方晶を主体としてなるIII族窒化物半導体結晶層とを具備する積層構造体から構成される化合物半導体素子。

【請求項2】 前記緩衝層は、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内在する結晶層から構成されていることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体素子。

【請求項3】 前記低温緩衝層を200℃以上550℃以下の温度で形成することを特徴とする請求項1乃至2記載の化合物半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、立方晶の珪素（Si）単結晶基板上に六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層を積層するための技術に関し、特に、その技術を利用して作製した積層構造体から構成された化合物半導体素子を提供するものである。

## 【0002】

【従来の技術】窒素（元素記号：N）を構成元素として含むIII族窒化物半導体結晶層は、短波長可視光発光デバイス或いは高周波電子デバイス等の化合物半導体素子用途の発光層やチャネル（channel）層等を含む積層構造体を構成するための結晶層として利用されている（例えば、Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 468（1977）、481～486頁参照）。ここでIII族窒化物半導体は、 $Al\alpha Ga\beta In_{1-\alpha-\beta}N\gamma M\gamma$ （ $0 \leq \alpha, \beta \leq 1, 0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ 、記号Mは窒素以外の第V族元素を表し、 $0 \leq \gamma < 1$ ）で表すことができる。

【0003】従来において、上記のIII族窒化物半導体からなる化合物半導体素子用途の積層構造体は、もっぱら、六方晶（hexagonal）系のサファイア（ $Al_2O_3$  単結晶）や炭化珪素（SiC）単結晶からなる基板上に、積層構成層を順次重層させて構成するのが常套であった（例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Pt. 2, No. 10（1995）、L1332～L1335頁参照）。また最近では、立方晶の珪素（Si）単結晶を基板として用いたII

I族窒化物半導体の積層構造体から短波長光発光素子を構成する例がある（Appl. Phys. Lett., 72（4）（1998）、415～417頁参照）。これは、Si単結晶のようなダイヤモンド（diamond）型、或いは閃亜鉛鉱（zinc-blend）型の立方晶結晶を基板とすれば、（a）[011]結晶方向への劈開を利用して個別素子（チップ）に裁断できる、（b）半導体レーザー素子にあっては、劈開により簡単に光共振面を形成できる等の利点があることに依る。加えて、Si単結晶のような導電性の立方晶結晶材料から基板を構成すれば、基板にオーミック電極が都合良く形成できるからである（Electron. Lett., 33（23）（1997）、1986～1987頁参照）。

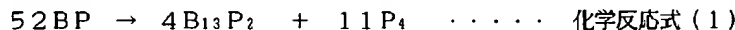
【0004】しかしながら、珪素（Si）と例えばウルツ鉱（wurtzite）型の六方晶窒化ガリウム（化学式：GaN）との格子定数の差異（ミスマッチ（mismatch）度）は約17%の大きさに達する（上記のAppl. Phys. Lett., 72（1998）参照）。このため、Si単結晶基板上にGaNを初めとするIII族窒化物半導体からなる連続性のある結晶層を、直接積層するのは困難となっている。

【0005】そこで、Si単結晶基板上にリン化硼素（組成式：BP）からなる緩衝層を設け、該緩衝層上にIII族窒化物半導体結晶層を成膜する技術が開示されている（特開平2-275682号公報参照）。しかし、Si結晶（格子定数（a）=5.431Å）とBP結晶（a=4.538Å）との格子ミスマッチ度も約16.5%に達する（J. Crystal Growth, 13/14（1972）、346～349頁参照）。従ってこの場合も、通常は表面を平坦とする連続性のあるBP膜は形成できず、四角錐状のBP成長島が散在した不連続なBP膜が帰結されるのが通例であった（洪澤 直哉、寺嶋 一高、「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24（No. 2）（1997）、150頁参照）。すなわち、上層であるIII族窒化物半導体結晶層を連続性のある平坦膜とするために優位に作用する連続性のあるBP緩衝層を、Si基板上に安定して成膜することができなかった。

【0006】またリン化硼素単量体（BP）は、立方晶の閃亜鉛鉱結晶型のIII-V族化合物半導体として分類されている（赤崎 勇編著、「III-V族化合物半導体」（1994年5月20日初版、（株）培風館発行）、148頁参照）。閃亜鉛鉱型のリン化硼素単量体立方晶層の成膜に利用される温度は、例えば850℃から1150℃である（特開平2-288371号及び特開平2-288388号各公報参照）。

【0007】しかし、過去の研究例に依れば（J. Am. Cer. Soc., 47（No. 1）（1964）、44～46頁参照）、1000℃を越える高温で

は、BPは次の化学反応式(1)に従い、硼素原子(B)とリン原子(P)の構成比率(B:P)を13:\*



また、MOCVD技術による成膜を例にすれば、成膜温度を1100℃～1250℃とすることにより $B_{13}P_2$ からなる結晶層が得られると報告されている(J. Crystal Growth, 24/25(1974)、193～196頁参照)。硼素原子(B)とリン原子(P)との構成比(B:P)を6:1或いは13:2とするリン化硼素多量体は、菱面体構造(rhombohedral)の六方晶系結晶である(J. Am. Cer. Soc., 47(1)(1964)、44～46頁参照)。本明細書では、リン化硼素多量体結晶とリン化硼素単量体結晶を併せて、リン化硼素(BP)系結晶と呼ぶ。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、Si基板上にIII族窒化物半導体結晶層を積層し積層構造体を構成する場合に、硼素原子(B)とリン原子(P)との構成比率を1対1とする閃亜鉛鉱結晶型の立方晶のリン化硼素(BP)単量体結晶層が、積層構造体構成層の下地層、所謂緩衝層として配置される従来例がある。

【0009】積層構造体の構成層を下地層上にエピタキシャル成長させるにあつて、成長層は下地層の結晶系を受け継いで生育する傾向がある。従つて、BP単量体から構成される立方晶の緩衝層上には、立方晶(cubic)相(phase或いはdomain)を主体とする結晶層が生育される傾向がある。一方、六方晶の下地層上の結晶層は、主に六方晶系の結晶から構成される確率が高くなる。本発明では、Si単結晶基板上へ六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層を形成することを意図している関係上、六方晶結晶を主体としてなる結晶層をもたす要件を備えた結晶層から下地層を構成する必要がある。

【0010】しかしながら、六方晶の単一結晶相から構成される下地層を、本発明で基板として利用するダイヤモンド構造型の立方晶のSi単結晶基板に直接緩衝層として設けた場合、基板と下地層の晶系の相違に因り、Si基板と六方晶の下地層との接合界面近傍でミスマッチに因る格子の歪等が多量に発生する問題がある。このため、連続性のある緩衝層自体生育でき難く、しいては緩衝層上の堆積層の連続性も損なう問題が生ずる。

【0011】また、立方晶の基板上に成膜した六方晶のリン化硼素(BP)系結晶からなる緩衝層では、実際には六方晶相と立方晶相とが混在している。ここで、閃亜鉛鉱型BP単量体結晶(格子定数=4.538Å)と六方晶 $B_{13}P_2$ 多量体結晶(a軸格子定数=5.231Å)とでは、格子定数が相違する(上記のJ. Am. Cer. Soc., 47(1)(1964)参照)。従つて、六方晶 $B_{13}P_2$ を主体としてなる結晶層の内部に※50

\*2とするリン化硼素多量体( $B_{13}P_2$ )に変態するのが明らかとなっている。

※立方晶BP単量体結晶が存在する領域では、格子の不整に因る歪が発生する。この様な晶系を相違する結晶相を内在する結晶層にあつては、晶系の相違に基づく格子歪、結晶欠陥や粒界等の発生に因り結晶性は悪化してしまう。また、その格子歪や結晶欠陥はより上層へと伝搬して、しいては、上層の結晶性を劣化させる原因となる。例えば、III族窒化物半導体結晶層では、その電子移動度が低下するなどの問題を生ずる。

【0012】即ち、本発明の趣旨に則り本発明が解決すべき課題を纏めれば、その第1は、ダイヤモンド構造型の立方晶Si基板上への六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層の積層を、十分に促せる下地層としての緩衝層の構成を明らかにすることにある。

【0013】第2の課題は、上記の第1の課題に付帯して、連続性を有するIII族窒化物半導体結晶層を与えるに必要な、連続性を有する下地層としての緩衝層を構成するための付帯的な要件を明確にすることにある。

【0014】また、第3は、六方晶相を主体として緩衝層を構成するにあつて、晶系を相違する六方晶相と立方晶相との混在による格子歪等を吸収でき、緩衝層の結晶性の劣化を回避できる構成を明らかにすることにある。本発明では、これらの課題を克服して、立方晶基板上に、基板との晶系の相違に起因する結晶性の劣化が回避された六方晶系のIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構成し、この積層構造体から例えば発光強度等の特性に優れた発光ダイオード(LED)等の化合物半導体素子を構成するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、珪素(元素記号:Si)からなる立方晶の単結晶基板と、該単結晶基板上に形成された非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層と、該低温緩衝層上に形成された、リン化硼素多量体( $B\alpha P\beta$ : $6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta=1$ または $\beta=2$ )の割合を95.0重量%以上99.8重量%未満とし、リン化硼素単量体(組成式:BP)の割合を0.2重量%以上5.0重量%未満とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層と、前記単結晶基板上に前記の低温緩衝層及び緩衝層を介して積層された、六方晶を主体としてなるIII族窒化物半導体結晶層とを具備する積層構造体から構成される化合物半導体素子である。

【0016】また、上記の化合物半導体素子に於いては、前記緩衝層が、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内在する結晶層から構成されていることが好ましい。また本発明は、前記低温緩衝層を200℃以上550℃以下の温度で形成する上記の化合物半導体素子の製造方法である。

【0017】

【発明の実施の形態】複数の硼素原子(B)とリン原子(P)とからなるリン化硼素多量体( $B\alpha P\beta$ )結晶には、硼素原子数( $=\alpha$ )を6としリン原子数( $=\beta$ )を1とする $B_6P$ がある。また、 $\alpha=12$ 、 $\beta=2$ の $B_{12}P_2$ 及び $\alpha=13$ 、 $\beta=2$ の $B_{13}P_2$ などが知られている。本明細書でリン化硼素多量体とは、 $B\alpha P\beta$ にあって代表的な $6\leq\alpha\leq13$ で $\beta=1$ または $\beta=2$ のリン化硼素多量体を云う。 $B_6P$ や $B_{13}P_2$ のリン化硼素多量体結晶は菱面体構造(rhombohedral)の結晶型を有する(上記のJ. Am. Cer. Soc., 47(1)(1964)参照)。従って、例えば $B_{13}P_2$ は、六方晶系結晶を主体とする結晶層を構成するのに好都合な材料として利用できる。

【0018】本発明では、Si単結晶からなる立方晶の単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶( $B\alpha P\beta$ :  $6\leq\alpha\leq13$ で $\beta=1$ または $\beta=2$ )を主体とする緩衝層を構成する。リン化硼素多量体結晶( $B\alpha P\beta$ :  $6\leq\alpha\leq13$ 、 $\beta=1$ または $\beta=2$ )を主体として構成される六方晶の緩衝層上には、六方晶のIII族窒化物半導体結晶層が堆積され得るからである。即ち、本発明のリン化硼素多量体結晶( $B\alpha P\beta$ :  $6\leq\alpha\leq13$ 、 $\beta=1$ または $\beta=2$ )を主体とする緩衝層は、上層として六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層の成長を促進する作用を有する。

【0019】しかし、直接Si単結晶基板上に高温で、六方晶を主体としてなる緩衝層の成膜を試みた場合、角錐状の成長島が散在するのみとなり、連続性のある緩衝層が安定して得られないのが通例である。そこで本発明では、六方晶を主体としてなる緩衝層、及び立方晶と六方晶とが混在してなる緩衝層を得る場合に共通して、立方晶のSi基板と六方晶を主体とする緩衝層との中間に更に比較的低温で成膜した低温緩衝層を挿入した構成を採用する。この低温緩衝層は、リン化硼素系材料から構成されるが、結晶形態から見て非晶質(amorphous)を主体として構成されるのを特徴とする。またこの低温緩衝層は、低温で成膜されるが故に、BP単量体結晶を主体として構成される非晶質結晶層であることを特徴とする。このような低温緩衝層をSi単結晶基板上に設けることにより、リン化硼素系結晶からなる緩衝層を連続性のある膜にすることができる。また、特にこの低温緩衝層の表層部を非晶質を主体として構成すれば、立方晶Si基板と上記の六方晶を主体としてなる緩衝層との不整合性を緩和する作用が発揮される。

【0020】非晶質を主体とするリン化硼素系材料からなる低温緩衝層は、後に述べる緩衝層の成長に用いるのと同じ気相成長技術を用いて、比較的低温で成膜することにより得られる。膜の望ましい形成温度は概ね、約150℃から約700℃の範囲である。特に好ましいの

は、200℃から550℃の範囲である。成膜温度を約700℃を越える高温とすると、多結晶或いは単結晶を主体とする結晶層となり易くなり、不都合である。また、約150℃以下の低温では成膜自体が不安定で、所望の層厚の低温緩衝層を安定して得られない不都合がある。また、低温緩衝層として好適な層厚は、望ましくは最低でも数ナノメートル(nm)程度以上である。例えば、約5Å〜約10Å程度の極薄の低温緩衝層では、連続性のあるリン化硼素多量体からなる緩衝層を形成するに然したる効果を奏しない。

【0021】本発明では、上記の低温緩衝層を形成した立方晶のSi単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶( $B\alpha P\beta$ :  $6\leq\alpha\leq13$ で $\beta=1$ または $\beta=2$ )を主体とする緩衝層を構成する。緩衝層をリン化硼素多量体結晶を主体として構成するとは、緩衝層中のリン化硼素多量体結晶の含有量(重量構成比率)が少なくとも全体の95%以上であることを云う。但し、 $B_{13}P_2$ などの六方晶結晶構成比率は100%とはしない。即ち、六方晶の結晶から緩衝層の全体を構成することは回避する。 $B_{13}P_2$ などの六方晶結晶構成比率は100%とする。緩衝層と立方晶のSi単結晶基板との格子不整合性が増大し、基板上に設ける緩衝層の結晶性がより劣るものとなるからである。また、立方晶相と六方晶相とが混在する結晶層に於いて、晶系の相違に因り発生する格子歪を都合良く吸収できる後述の構造を構成するには、緩衝層中に僅かではあるが立方晶結晶を存在させるのが望ましい。本発明が提示する晶系の相違に基づき発生する格子の歪を吸収する構造を有する緩衝層を構成するには、少なくとも0.1重量%以上で、0.2重量%以上の構成比率で、緩衝層中に立方晶のリン化硼素単量体を存在させるのが好ましい。反面、リン化硼素単量体を約10%以上の重量構成比で含ませると、その上層のIII族窒化物半導体層を六方晶を主体として構成するに難がある。上層のIII族窒化物半導体結晶層を確実に六方晶を主体として構成するには、リン化硼素単量体の構成比率を好ましくは5重量%未満とする。望ましい構成比率は、重量比率にして0.1%以上で10%以下であり、更に好ましくは0.2重量%以上5重量%未満である。換言すれば、好ましいリン化硼素多量体の構成比率は95重量%以上で99.8重量%未満である。六方晶の $B\alpha P\beta$ の含有量は、一般的なX線回折法などを利用して求めることができる。またそれにより、立方晶のリン化硼素単量体とリン化硼素多量体との構成比率も知ることができる。

【0022】六方晶のリン化硼素多量体を主体とする結晶層の内部に、立方晶のリン化硼素単量体結晶が存在する場合、双方間の格子の不整に因る歪が緩衝層の上層へと伝搬し、上層の結晶性を劣化させる。これを防止するために、本発明では、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる周期構造を内在する結晶層から緩衝



層を構成する。立方晶結晶相とは、より具体的には、閃亜鉛鉱結晶型のリン化硼素（BP）単量体結晶からなる相（phase）或いはドメイン（domain）である。六方晶結晶相とは、リン化硼素多量体結晶からなる相である。立方晶結晶相と六方晶結晶相との周期的重層構造から緩衝層を構成すると、該緩衝層内には積層不整が存在する。この積層欠陥（stacking fault）の発生により、結晶系の相違に基づく格子歪が吸収できる。即ち、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる周期構造を内在する緩衝層は、緩衝層を構成する結晶の結晶相の相違に起因する格子歪を吸収する作用を有するものである。換言すれば、積層不整を伴う立方晶相と六方晶相との交互の積層構成は、積層不整の発生により格子歪を吸収し、上層への歪の伝搬を抑制する作用を発揮するものである。

【0023】図1は、 $\text{BCl}_3/\text{PCl}_3/\text{H}_2$  系ハライドVPE法により、Si単結晶基板上に930℃で成膜した、六方晶の $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体としてなる緩衝層の内部結晶組織、特に立方晶のリン化硼素単量体（BP）が混在する領域の断面透過電子顕微鏡（TEM）像の模式図である。図1に示す $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体としてなる緩衝層102では、立方晶と六方晶の双方の晶系が共存する領域111に於いて、BPからなる立方晶結晶相からなる層109と $\text{B}_{13}\text{P}_2$ からなる六方晶結晶相からなる層110とが交互に周期的に積層した構成を含むのが特徴である。この結果、緩衝層を構成する結晶の結晶相の相違に起因する格子歪は、緩衝層内に存在する積層不整により、吸収される。

【0024】一般にリン化硼素系結晶からなる緩衝層は、下記のような気相成長技術を利用して成膜出来る。例えば、三塩化硼素（化学式： $\text{BCl}_3$ ）を硼素（B）源とし、三塩化リン（ $\text{PCl}_3$ ）をリン（P）源とするハライド（halide）気相成長（VPE）法により成膜出来る。また、ボラン（化学式： $\text{BH}_3$ ）或いはジボラン（化学式： $\text{B}_2\text{H}_6$ ）を硼素（B）源とし、ホスフィン（化学式： $\text{PH}_3$ ）などをリン（P）源とする有機金属熱分解気相成長法（MOCVD法）により成膜できる。また、三塩化硼素等のハロゲン化合物とホスフィン等のリンの水素化合物を原料とするハイドライド（hydride）気相成長法により成膜できる。

【0025】本発明の実施において、リン化硼素多量体結晶（ $\text{B}\alpha\text{P}\beta$ ： $6\leq\alpha\leq 13$ 、 $\beta=1$ または2）を主体として緩衝層を構成するには、上記の気相成長法による緩衝層の成膜時に、硼素に対するリンの供給濃度比率を約150以下に設定すると都合が良い。例えば、ハライドVPE法では、三塩化硼素（ $\text{BCl}_3$ ）に対する三塩化リン（ $\text{PCl}_3$ ）の供給濃度比率を約100以下とするのが好ましい。

【0026】また前述の如く、BP系結晶層についての一般的な成長温度は約850℃以上、特に約1000℃

を越える高温である。しかし、約1100℃から1200℃の高温では、BP系結晶層の全体が六方晶のBP多量体結晶から構成されるものになってしまう。即ち、立方晶を好ましい重量比率をもって都合良く内在させることができない。これに対して、成膜温度を比較的低温に設定すると立方晶結晶相が出現する確率は上昇する傾向がある。本発明が提示する好適な含有量をもって立方晶結晶を含む六方晶を主体とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層を安定して得るに望ましく用いられる温度は、約800℃から約1050℃までである。

【0027】さらに、六方晶を主体とするリン化硼素系結晶からなる緩衝層を得るにあつて、特に六方晶相と立方晶相との周期的構造を内在する緩衝層を獲得するには、成長温度の範囲をより限定する必要がある。 $\text{BCl}_3$ 等の三塩化合物を原料とするハライドVPE法では、好ましい成膜温度は大凡、850℃～950℃の範囲である。ジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）とホスフィン（ $\text{PH}_3$ ）を原料とするMOCVD法では、好適な成長温度は約900℃～約980℃である。この範囲外の温度、特に800℃近傍の低温で成膜した $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体とする緩衝層は、立方晶BPの含有量が約10%と増加し、また、図2に模式的に示した格子像に観られる如く、略全体が立方晶相からなる結晶粒113が、周囲の $\text{B}_{13}\text{P}_2$ の六方晶相からなる層110内に埋没した内部形態を有するものとなる。即ち、全体が立方晶相から構成される領域が独立して存在する事態を招き、立方晶相と六方晶相とが交互に積層してなる重層構造は帰結され難い状態となる。

【0028】

【実施例】（実施例1）以下、Si単結晶からなる立方晶の単結晶基板上に、リン化硼素多量体結晶（ $\text{B}_{13}\text{P}_2$ ）を主体として構成した緩衝層を介して積層した、六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層を具備する積層構造体から発光ダイオード（LED）を構成した場合を例にして本発明を具体的に説明する。

【0029】図3は本実施例に係わるLED10の概略の構成を示す断面図である。短波長可視光LED10は、{001}-Si単結晶を基板101とする積層構造体20を母体材料として構成されている。積層構造体20は、n形Si基板101の表面上に堆積した低温緩衝層を含む緩衝層102と、該緩衝層102上に積層したIII族窒化物半導体結晶層からなる発光部106とから構成されている。

【0030】層厚を約42μmとする緩衝層102は、第1の層102a及び第2の層102bの2層の重層構造から構成されている。Si基板101の表面に接合する第1の層102aは、三塩化硼素（化学式： $\text{BCl}_3$ ）／三塩化リン（化学式： $\text{PCl}_3$ ）／水素（ $\text{H}_2$ ）反応系ハライド（halide）VPE法により、350℃で成膜した厚さ約2μmのリン化硼素単量体（B

P)から構成されている。緩衝層102の一構成層である第1の層102aは、リン化硼素の非晶質を主体として構成してある。非晶質以外の構成成分は、Si基板101との接合界面に存在するリン化硼素単量体の単結晶体(粒)と層102aの略中央部に存在するリン化硼素単量体の多結晶体(粒)が主なものである。第2の層102bは、同様のハライドVPE法により、 $\text{PCl}_3$  /  $\text{BCl}_3$  の供給比を約60に設定し、1030℃で第1の層102a上に成膜した結晶層である。同層102bは、ジシラン(化学式:  $\text{Si}_2\text{H}_6$ )を使用してSiをドーピングしたn形層(キャリア濃度=  $2.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )で、層厚は約40μmである。通常のX線回折法に依って、第2の層102bは六方晶 $\text{B}_{13}\text{P}_2$ の含有量を98重量%とする六方晶結晶を主体とした緩衝層であることが証されている。第2の層102bのその他の構成要素は、立方晶のリン化硼素単量体であり、その含有量は2重量%であった。

【0031】第2の層102bの表面に積層した層は、緩衝層102の場合と同じくハライドVPE法で成膜したSiドーパのn形六方晶窒化ガリウム(GaN)層103である。n形GaN層(キャリア濃度=  $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )103上には、n形の六方晶の窒化ガリウム・インジウム混晶( $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ )層104が堆積されている。n形 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 層104上には、マグネシウム(Mg)ドーパのp形の六方晶窒化アルミニウム・ガリウム混晶( $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ )層105が積層されている。また、該p形 $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ 層105内のアルミニウム組成比( $=\gamma$ )は、 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 層104との界面から表面に向かって該層の積層方向に、 $\gamma$ が0.20から0(零)に単調に略直線的に減少するように勾配を付している。LED10の発光部106は、層厚を約3μmとする上記のn形GaN層103を下部クラッド層とし、層厚を約0.08μmとする上記の $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 層104を発光層とし、また、層厚が0.2μmでアルミニウム組成比に勾配を付した上記のp形 $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ 層105を上部クラッド層とするダブルヘテロ構造で構成している。

【0032】LED10の発光部106を構成する上記の各層103、104、105は、緩衝層102を構成する第1の層102aとして、Si基板表面上に350℃で低温緩衝層を敷設しているために、何れも連続性に優れた膜となっている。また、緩衝層102を構成する第2の層102bを、 $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体とする六方晶結晶からなる緩衝層から構成した故に、上記の各層103、104、105は六方晶を主体としてなる結晶型が統一されたものとなっている。各層103、104、105を構成する六方晶のIII族窒化物半導体結晶層の重量比率は、おしなべて97%であった。

【0033】LED10の本体は、Si単結晶基板101の裏面にn形オーミック電極108を、また上部クラ

ッド層であるAl組成を勾配させた $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ 層105の表面にp形オーミック電極107を、各々配置して構成している。双方のオーミック電極107、108はともにAlから構成している。

【0034】電極107、108間に順方向に20ミリアンペア(mA)の動作電流を通流して、LED10を発光させた。LED10からは、発光中心波長を約455nmとし、半値幅を約12nmとするスペクトルを有する青色光が出射された。一般的な積分球を利用して測定される発光強度は、約23マイクロワット( $\mu\text{W}$ )の高強度となった。

【0035】(実施例2)本実施例では、実施例1に記載のLEDと同様のLEDを構成する際に、実施例1の場合とは異なり、立方晶結晶相と六方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を内包する緩衝層を具備した積層構造体からLEDを構成する場合を例にして、本発明の内容をより具体的に説明する。

【0036】本実施例2に係わるLED30を図4に示す。本実施例2では、{001}-Si単結晶基板101上に、ジボラン(化学式:  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) / ホスフィン( $\text{PH}_3$ ) / 水素( $\text{H}_2$ )系MOCVD法により400℃で、非晶質のBP単量体を主要としてなる第1の層(低温緩衝層)102aを堆積した。第1の層102aの層厚は約15nmとした。第1の層102a上には、六方晶(菱面体構造)の $\text{B}_{13}\text{P}_2$ を主体とする結晶層を、緩衝層102を構成する第2の層(緩衝層)102bとして930℃で成膜した。成膜時の $\text{PH}_3$  /  $\text{B}_2\text{H}_6$ 供給比率( $=\text{V}/\text{III}$ 比)は、約120に設定して成膜した。形成された第2の層102bを構成する $\text{B}_{13}\text{P}_2$ 以外の要素は、立方晶のBPである。第2の層102bの立方晶BPの含有量は、X線回折分析法に依れば4重量%であり、六方晶 $\text{B}_{13}\text{P}_2$ の含有量は96重量%であった。

【0037】層厚を約8μmとする第2の層102bの内部構成を断面TEM法で観察した結果に依れば、第2の層102bの内部には、立方晶相と六方晶相が共存する領域が存在していた。ここで、立方晶相(立方晶の格子配列を呈する層)と六方晶相(六方晶の格子配列を呈する層)とが周期的に交互に積層してなる領域では、積層欠陥の発生に因る積層不整の存在が認められた。立方晶相と六方晶相との交互の周期的積層構造の内部では、この積層欠陥の発生に依り、都合良く結晶欠陥の上部への波及が抑制されているのが認知されるものとなった。

【0038】上述の如く結晶欠陥を吸収し、上部への欠陥の導入を抑制する構成からなる緩衝層102上に、上記の実施例1に記載の積層構造体と同様の層厚とキャリア濃度をそれぞれ有するSiドーパn形GaN層103、 $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ 層104及びAl組成比に勾配を付した $\text{Al}_\gamma\text{Ga}_{1-\gamma}\text{N}$ 層105を積層した。そして、Siドーパn形GaN層103を下部クラッド層と

11

し、 $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ 層104を発光層とし、 $Al_{\gamma}Ga_{1-\gamma}N$ 層105（但し実施例1と同様に、 $Al$ 組成比に $\gamma=0.20 \rightarrow 0$ という勾配を付している）を上部クラッド層とする発光部106を具備するLED用途の積層構造体40を構成した。積層構造体40には、実施例1と同様にp形及びn形オーミック電極107、108を設けた。

【0039】このようにして作製したLED30からは、順方向に20mAの電流を通流した際に、中心波長を455nmとする青色光が発せられた。本実施例2で作製したLED30は、前述の実施例1のLED10と発光波長は同一ながら、発光スペクトルの半値幅は約10nmと実施例1のLEDに比較し更に狭くなっていた。また、一般的な積分球を使用して測定される発光強度は約26μWであり、実施例1のLEDより更に高発光強度のLEDとなった。このように、結晶相の相違に起因する格子歪を吸収できる構成を内包する緩衝層上には、結晶欠陥が少ない結晶層からなる発光部が形成できるため、実施例1で作製したLEDに比較して実施例2では、より単色性に優れた高強度の青色LEDがもたらされる。

【0040】

【発明の効果】本明細書の請求項1に記載の発明に依れば、閃亜鉛型立方晶のSi単結晶からなる基板上に、六方晶を主体とするIII族窒化物半導体結晶層からなる積層構造体を構成できる。この様な積層構造体からは、発光スペクトル半値幅が狭帯化されて単色性に優れ、かつ高い発光強度を有する等の特性に優れたLEDなどの化合物半導体素子がもたらされる。

【0041】特に、導電性がありしかもサファイアとは異なり明瞭な劈開性を呈する閃亜鉛型のSi単結晶を基板として利用することにより、例えば、LEDやLED等にあつては、オーミック電極の形成或いは裁断（チップ化）が容易に実施でき、上記の如くの特性に優れた化合物半導体素子が簡便に作製できる。

【0042】また、特に本明細書の請求項2に記載の発

12

明に依れば、結晶相の相違に起因する格子歪を都合良く吸収できる構成が提供でき、この構造を内在する結晶層を下地層として成膜された結晶性に優れたIII族窒化物半導体層からなる積層構造体からは、発光強度等の特性に優れたLED等の化合物半導体素子がもたらされる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる緩衝層の六方晶結晶相と立方晶結晶相とが交互に積層してなる重層構造を示す図。

【図2】立方晶結晶相が六方晶結晶相内に単独で存在する状況を示す図。

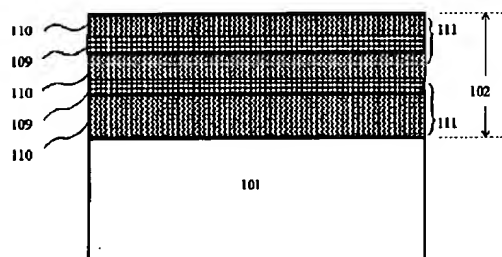
【図3】実施例1に係わる積層構造体及びLEDの構成を示す断面図。

【図4】実施例2に係わる積層構造体及びLEDの構成を示す断面図。

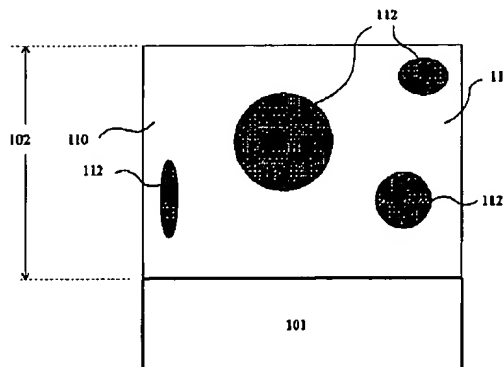
【符号の説明】

- 10 発光素子（LED）
- 20 積層構造体
- 30 発光素子（LED）
- 40 積層構造体
- 101 Si単結晶基板
- 102 リン化硼素（BP）系緩衝層
- 102a 第1の層
- 102b 第2の層
- 103 下部クラッド層を構成する六方晶n形Ga<sub>0.9</sub>N層
- 104 発光層
- 105 上部クラッド層を構成する六方晶p形Al<sub>0.2</sub>GaN層
- 106 六方晶III族窒化物半導体結晶層からなる発光部
- 107 p形オーミック電極
- 108 n形オーミック電極
- 109 立方晶相からなる層
- 110 六方晶相からなる層
- 111 立方晶相と六方晶相とが共存する領域
- 112 立方晶からなる結晶粒

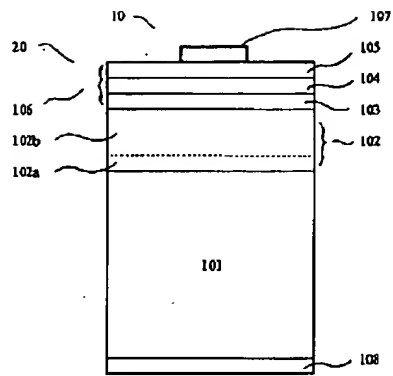
【図1】



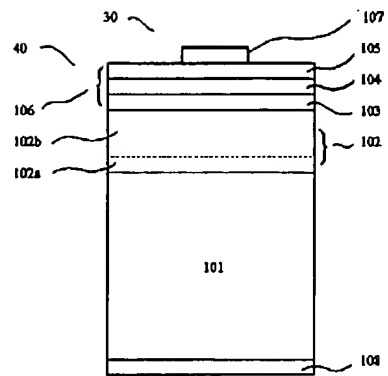
【図2】



【図3】



【図4】



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is III which makes hexagonal a subject on cubic (Silicon Si) single crystal substrate. The compound semiconductor element which consisted of laminated-structure objects which produced the group nitride semiconducting-crystal layer especially about the technology for carrying out a laminating using the technology is offered.

[0002]

[Description of the Prior Art] III which contains nitrogen (symbol of element : N) as a composition element The group nitride semiconducting-crystal layer is used as a crystal layer for constituting the laminated-structure object containing luminous layers, channel (channel) layers, etc. of a compound-semiconductor-element use, such as a short wavelength visible photoluminescence device or a RF electron device, (for example, refer to Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.468 (1977), and 481-486 pages). It is III here. A group nitride semiconductor is  $\text{Al}_{1-\alpha}\text{Ga}_{\beta}\text{In}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ . - It can express with  $0 \leq \alpha, \beta \leq 1, 0 \leq \alpha + \beta \leq 1$ , and Sign M express the Vth group elements other than nitrogen, and are  $0 \leq \gamma < 1$ .

[0003] It is in the former and is above III. The laminated-structure object of the compound-semiconductor-element use which consists of a group nitride semiconductor Chiefly on the substrate which consists of sapphire (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal) and the silicon-carbide (SiC) single crystal of a hexagonal (hexagonal) system Multistory [ of the laminating composition layer ] is carried out one by one, and conventionality constituted it (for example, refer to Jpn.J.Appl.Phys., Vol.34, Pt.2, No.10 (1995), and L1332 - L 1335 pages). Moreover, III using the silicon (Si) single crystal of a cubic [ recently ] as a substrate There is an example which constitutes a short wavelength photoluminescence element from a laminated-structure object of a group nitride semiconductor (refer to Appl.Phys.Lett., 72 (4) and (1998), and 415 - 417 pages). If this is in (b) semiconductor laser element which can judge the cubic crystal of a diamond (diamond) type like Si single crystal, or a sphalerite (zinc-blend) type for an individual element (chip) using the cleavage to a substrate, then (a [011]) crystal orientation, it depends on that there is an advantage of being able to form an optical resonance side simple by the cleavage. In addition, it is because it can form with convenience of an ohmic electrode sufficient to a substrate if a substrate is constituted from a conductive cubic crystal material like Si single crystal (refer to Electron.Lett., 33 (23) and (1997), and 1986 - 1987 pages).

[0004] However, the difference (the degree of mismatch (mismatch)) in the lattice constant of silicon (Si) and a wurtzite (wurtzite) type hexagonal gallium nitride (chemical formula : GaN) reaches about 17% of size (above-mentioned Appl.Phys.Lett., 72 (1998) references). For this reason, III which makes GaN the start on Si single crystal substrate It is difficult to carry out the direct laminating of the crystal layer with the continuity it is discontinuous from a group nitride semiconductor.

[0005] Then, the buffer coat which consists of Lynn-ized boron (empirical formula : BP) is prepared on Si single crystal substrate, and it is III on this buffer coat. The technology which forms a group nitride semiconducting-crystal layer is indicated (refer to JP,2-275682,A). However, the degree of lattice

mismatch of Si crystal (lattice constant  $a = 5.431 \text{ \AA}$ ) and BP crystal ( $a = 4.538 \text{ \AA}$ ) also reaches to about 16.5% (J. refer to CrystalGrowth, 13/14 (1972), and 346-349 pages). Therefore, it was usually that discontinuous BP film with which BP film with the continuity which usually makes a front face flat also in this case could not be formed but with which square drill-like BP growth islands were scattered is concluded (refer to Shibusawa Naoya and Terashima 1 quantity and "Japanese crystal-growth society magazine" Vol. 24 (No.2) (1997) or 150 pages). Namely, III which is the upper layer on Si substrate, BP buffer coat which has the continuity which acts on dominance in order to use a group nitride semiconducting-crystal layer as a continuous flat film was able to be stabilized, and was not able to be formed.

[0006] Moreover, the Lynn-ized boron monomer (BP) is classified as a cubic sphalerite crystal type III-V group compound semiconductor (refer to the Akasaki \*\*\*\*\*, a "III-V group compound semiconductor" (May 20, 1994 first edition, Baifukan Co., Ltd. Issue), and 148 pages). The temperature used for membrane formation of the sphalerite type Lynn-ized boron monomer cubic layer is 850 degrees C to 1150 degrees C (refer to JP,2-288371,A and JP,2-288388,A each official report).

[0007] however, if it depends on the past example of research (J. refer to Am.Cer.Soc., 47 (No.1) (1964), and 44-46 pages), at the elevated temperature exceeding 1000 degrees C it is clear BP's to metamorphose into the Lynn-ized boron polymer (B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>) which sets percentage (B :P) of a boron atom (B) and the Lynn atom (P) to 13:2 according to the following reaction formula (1).

$52\text{BP(s)} \rightarrow 4\text{B}_{13}\text{P}_2 + 11\text{P}_4$  ..... Reaction formula (1)

moreover, the thing for which membrane formation temperature will be made into 1100 degrees C - 1250 degrees C if membrane formation by MOCVD technology is made into an example -- B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> from -- it is reported that the becoming crystal layer is obtained (J. refer to Crystal Growth, 24/25 (1974), and 193-196 pages) The Lynn-ized boron polymer which sets percentage (B :P) of a boron atom (B) and the Lynn atom (P) to 6:1 or 13:2 is the hexagonal system crystal of rhombohedron structure (rhombohedral) (J. refer to Am.Cer.Soc., 47 (1) and (1964), and 44 - 46 pages). On these specifications, the Lynn-ized boron polymer crystal and the Lynn-ized boron monomer crystal are combined, and it is called a Lynn-ized boron (BP) system crystal.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, it is III on Si substrate. When the laminating of the group nitride semiconducting-crystal layer is carried out and it constitutes a laminated-structure object, there is the conventional example by which the cubic sphalerite crystal type Lynn-ized boron (BP) monomer crystal layer which sets percentage of a boron atom (B) and the Lynn atom (P) to 1 to 1 is arranged as the ground layer of a laminated-structure object composition layer and the so-called buffer coat.

[0009] It is made to be in the composition layer of a laminated-structure object growing epitaxially on a ground layer, and inherits the crystal system of a ground layer and a growth phase tends to grow. Therefore, on the cubic buffer coat which consists of BP monomers, the inclination for the crystal layer which makes a subject a cubic (cubic) phase (phase or domain) to be grown is. On the other hand, the probability that the crystal layer on a hexagonal ground layer mainly consists of crystals of hexagonal system becomes high. III which makes hexagonal a subject to up to Si single crystal substrate in this invention A ground layer needs to consist of crystal layers equipped with the requirements which bring about the crystal layer which becomes considering a hexagonal crystal as a subject on the relation which has the intention of forming a group nitride semiconducting-crystal layer.

[0010] However, when the ground layer which consists of hexagonal single crystal phases is prepared in cubic diamond-structure type Si single crystal substrate used as a substrate by this invention as a direct buffer coat, there is a problem which distortion of the grid which is based on the difference of the crystal system of a substrate and a ground layer, and is based on a mismatch near the junction interface of Si substrate and a hexagonal ground layer etc. generates so much. For this reason, the buffer-coat [ itself ] growth can be hard to carry out, and if spread, the problem whose continuity is and which also spoils the continuity of the deposit on a buffer coat arises.

[0011] Moreover, in the buffer coat which consists of a hexagonal Lynn-ized boron (BP) system crystal

which formed membranes on the cubic substrate, the hexagonal phase and the cubic phase are intermingled in fact. Here, it is a sphalerite type BP monomer crystal (lattice constant = 4.538 Å) and hexagonal B13P2. As a polymer crystal (a-axis lattice constant = 5.231 Å), a lattice constant is different (refer to above-mentioned J. Am. Chem. Soc. and 47 (1) (1964)). Therefore, hexagonal B13P2 Distortion based irregularly [ a grid ] occurs in the field in which a cubic BP monomer crystal exists in the interior of the crystal layer which becomes as a subject. If it is in the crystal layer which is inherent in the crystal phase which is different in such a crystal system, it will be based on generating of the lattice strain and crystal defect based on the difference of a crystal system, a grain boundary, etc., and crystallinity will get worse. Moreover, the lattice strain and crystal defect are spread more to the upper layer, and if spread, they become the cause of degrading the upper crystallinity. For example, III The problem of the electron mobility falling is produced in a group nitride semiconducting-crystal layer.

[0012] That is, it is III which will make a subject hexagonal [ to the 1st diamond-structure type cubic Si substrate top ] if the technical problem which should follow the meaning of this invention and this invention should solve is summarized. It is in clarifying composition of the buffer coat as a ground layer to which the laminating of a group nitride semiconducting-crystal layer can fully be urged.

[0013] The 2nd technical problem is III which attaches to the 1st above-mentioned technical problem, and has a continuity. It is in clarifying the supplementary requirements for constituting the buffer coat as a ground layer required giving a group nitride semiconducting-crystal layer which has a continuity.

[0014] Moreover, the 3rd is to constitute a buffer coat by making a hexagonal phase into a subject, can absorb the lattice strain by mixture with the hexagonal phase and cubic phase which are different in a crystal system etc., and is to clarify composition which can avoid crystalline degradation of a buffer coat. III of hexagonal system by which crystalline degradation which conquers these technical problems and originates in the difference of a crystal system with a substrate on a cubic substrate in this invention was avoided The laminated-structure object which consists of a group nitride semiconducting-crystal layer is constituted, and compound semiconductor element, such as light emitting diode (Light Emitting Diode) which is excellent in properties, such as for example, luminescence intensity, consists of this laminated-structure object.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Namely, the cubic single crystal substrate which this invention becomes from silicon (symbol of element : Si), The low-temperature buffer coat which consists of Lynn-ized boron system material which makes a subject the amorphous substance formed on this single crystal substrate, The rate of the Lynn-ized boron polymer ( $B_{\alpha}P_{\beta}$ :  $6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$ , or  $\beta = 2$ ) formed on this low-temperature buffer coat is made into less than 99.8 % of the weight 95.0% of the weight or more. The buffer coat which consists of a Lynn-ized boron system crystal which makes the rate of the Lynn-ized boron monomer (empirical formula : BP) less than 5.0 % of the weight 0.2% of the weight or more, It is the compound semiconductor element which consists of laminated-structure objects possessing the III group nitride semiconducting-crystal layer by which the laminating was carried out through an aforementioned low-temperature buffer coat and an aforementioned buffer coat on the aforementioned single crystal substrate, and which becomes considering hexagonal as a subject.

[0016] Moreover, in the above-mentioned compound semiconductor element, it is desirable to consist of crystal layers in which the aforementioned buffer coat is inherent in the multistory structure in which a cubic crystal phase and a hexagonal crystal phase come to carry out a laminating by turns. Moreover, this invention is the manufacture method of the above-mentioned compound semiconductor element which forms the aforementioned low-temperature buffer coat at 200-degree-C or more temperature of 550 degrees C or less.

[0017]

[Embodiments of the Invention] There is  $B_6P$  which sets a boron atomic number ( $=\alpha$ ) to 6, and sets the Lynn atomic number ( $=\beta$ ) to 1 in the Lynn-ized boron polymer ( $B_{\alpha}P_{\beta}$ ) crystal which consists of two or more boron atoms (B) and Lynn atoms (P). Moreover,  $\alpha = 12$  and B12P2 of  $\beta = 2$  And B13P2 of  $\alpha = 13$  and  $\beta = 2$  etc. are known. With the Lynn-ized boron polymer, it is in  $B_{\alpha}P_{\beta}$  on these specifications, and the Lynn-ized boron polymer of  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$  is said by



typical  $6 \leq \alpha \leq 13$ . B6 P and B13P2 The Lynn-ized boron polymer crystal has the crystallized type of rhombohedron structure (rhombohedral) (refer to above-mentioned J.Am.Cer.Soc. and 47 (1) (1964)). Therefore, B13P2 It can use for constituting the crystal layer which makes a hexagonal system crystal a subject as a convenient material.

[0018] The buffer coat which makes a subject the Lynn-ized boron polymer crystal (it is  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$  at  $\text{BalphaP}\beta:6 \leq \alpha \leq 13$ ) consists of this inventions on the cubic single crystal substrate which consists of an Si single crystal. III hexagonal on the hexagonal buffer coat constituted considering the Lynn-ized boron polymer crystal ( $\text{BalphaP}\beta:6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$ , or  $\beta = 2$ ) as a subject It is because a group nitride semiconducting-crystal layer may deposit. That is, the buffer coat which makes a subject the Lynn-ized boron polymer crystal ( $\text{BalphaP}\beta:6 \leq \alpha \leq 13$ ,  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$ ) of this invention is III which makes hexagonal a subject as the upper layer. It has the operation which promotes growth of a group nitride semiconducting-crystal layer.

[0019] However, when membrane formation of the buffer coat which is an elevated temperature and comes considering hexagonal as a subject on a direct Si single crystal substrate is tried, it is usually that the buffer coat which is scattered [ pyramid-like growth islands ] and is continuous is stabilized, and is not obtained. Then, in this invention, when obtaining the buffer coat which becomes considering hexagonal as a subject, and the buffer coat in which a cubic and hexagonal come to be intermingled, it is common, and the composition which inserted the low-temperature buffer coat which formed membranes at low temperature further comparatively in the middle with the buffer coat which makes cubic Si substrate and hexagonal a subject is adopted. Although this low-temperature buffer coat consists of Lynn-ized boron system material, it is characterized by seeing from a crystalline form and constituting an amorphous substance (amorphous : amorphous) as a subject. Moreover, this low-temperature buffer coat is characterized by being the amorphous crystal layer constituted considering BP monomer crystal as a subject, although membranes are formed at low temperature therefore. By preparing such a low-temperature buffer coat on Si single crystal substrate, the buffer coat which consists of a Lynn-ized boron system crystal can be used as a continuous film. Moreover, if an amorphous substance is especially constituted for the surface section of this low-temperature buffer coat as a subject, the operation which eases inconsistency with the buffer coat which becomes considering a cubic Si substrate and hexagonal [ above ] as a subject will be demonstrated.

[0020] The low-temperature buffer coat which consists of Lynn-ized boron system material which makes an amorphous substance a subject is obtained by forming membranes at low temperature comparatively using the same vapor-growth technology as using for growth of the buffer coat described later. The range of membranous desirable formation temperature is about 150 to about 700 degrees C in general. The range especially of a desirable thing is 200 to 550 degrees C. If membrane formation temperature is made into the elevated temperature exceeding about 700 degrees C, it becomes easy to become the crystal layer which makes polycrystal or a single crystal a subject, and is inconvenient. Moreover, at low temperature about 150 degrees C or less, the membrane formation itself is unstable and there is un-arranging [ from which the low-temperature buffer coat of desired thickness is not obtained by being stabilized ]. Moreover, also at the lowest, thickness suitable as a low-temperature buffer coat is beyond a several nm (nm) grade desirably. For example, particular effect is not done so in about 5 Å - about about 10 Å ultra-thin low-temperature buffer coat to form the buffer coat which consists of a continuous Lynn-ized boron polymer.

[0021] The buffer coat which makes a subject the Lynn-ized boron polymer crystal (it is  $\beta = 1$  or  $\beta = 2$  at  $\text{BalphaP}\beta:6 \leq \alpha \leq 13$ ) consists of this inventions on cubic Si single crystal substrate in which the above-mentioned low-temperature buffer coat was formed. It says that the content (weight percentage) of the Lynn-ized boron polymer crystal in a buffer coat is it to constitute the Lynn-ized boron polymer crystal for a buffer coat as a subject 95% or more of the whole at least. B13P2 [ however, ] etc. -- hexagonal crystal percentage is not carried out in 100% That is, constituting the whole buffer coat from a hexagonal crystal avoids. B13P2 etc. -- it is because the crystallinity of a buffer coat which the stacking-fault affinity of a buffer coat and cubic Si single crystal substrate increases, and is established on a substrate will become what more inferior if hexagonal crystal percentage considers as



100% Moreover, in the crystal layer in which a cubic phase and a hexagonal phase are intermingled, although it is small in a buffer coat in order to constitute the below-mentioned structure which can absorb the lattice strain which is based on the difference of a crystal system and generated with sufficient convenience, it is desirable to make a cubic crystal exist. In order to constitute the buffer coat which has the structure which absorbs distortion of the grid generated based on the difference of the crystal system which this invention presents, it is at least 0.1 % of the weight or more, and it is 0.2% of the weight or more of percentage, and it is desirable to make the cubic Lynn-ized boron monomer exist in a buffer coat. On the other hand, if the Lynn-ized boron monomer is included by about 10% or more of weight percentage, it is III of the upper layer. Difficulty is about a group nitride semiconductor layer to constitute hexagonal as a subject. The upper III In order to certainly constitute hexagonal for a group nitride semiconducting-crystal layer as a subject, percentage of the Lynn-ized boron monomer is preferably made into less than 5 % of the weight. It is made a weight ratio, and at 0.1% or more, desirable percentage is 10% or less, and is less than 5 % of the weight 0.2 % of the weight or more still more preferably. If it puts in another way, the percentage of the desirable Lynn-ized boron polymer will be less than 99.8 % of the weight at 95 % of the weight or more. The hexagonal content of Balphapbeta can be calculated using a general X-ray diffraction method etc. Moreover, thereby, the percentage of the cubic Lynn-ized boron monomer and the Lynn-ized boron polymer can also be known.

[0022] When the cubic Lynn-ized boron monomer crystal exists in the interior of the crystal layer which makes the hexagonal Lynn-ized boron polymer a subject, distortion based irregularly [ the grid between both sides ] spreads to the upper layer of a buffer coat, and degrades the upper crystallinity. In order to prevent this, by this invention, a cubic crystal phase and a hexagonal crystal phase constitute a buffer coat from a crystal layer which is inherent in the periodic structure which comes to carry out a laminating by turns. More specifically, a cubic crystal phase is the phase (phase) or domain (domain) which consists of a sphalerite crystal type Lynn-ized boron (BP) monomer crystal. A hexagonal crystal phase is a phase which consists of a Lynn-ized boron polymer crystal. If a buffer coat is constituted from periodic multistory structure of a cubic crystal phase and a hexagonal crystal phase, random interstratification exists in this buffer coat. The lattice strain based on a difference of crystal system is absorbable with generating of this stacking fault (stacking fault). That is, the buffer coat which is inherent in the periodic structure in which a cubic crystal phase and a hexagonal crystal phase come to carry out a laminating by turns has the operation which absorbs the lattice strain resulting from the difference of the crystal phase of the crystal which constitutes a buffer coat. If it puts in another way, the mutual laminating composition of the cubic phase and hexagonal phase accompanied by random interstratification will absorb a lattice strain by generating of random interstratification, and will demonstrate the operation which suppresses the distorted propagation to the upper layer.

[0023] Drawing 1 is BCl<sub>3</sub> / PCl<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>. Hexagonal B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> which formed membranes at 930 degrees C on Si single crystal substrate by the system halide VPE method It is the \*\* type view of the cross-section transmission-electron-microscope (transverse electromagnetic) image of the field where the internal crystalline structure of the buffer coat which becomes as a subject, especially the cubic Lynn-ized boron monomer (BP) are intermingled. B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> shown in drawing 1 The layer 109 which consists of a cubic crystal phase which consists of BP in the field 111 to which the crystal system of a cubic and hexagonal both sides lives together in the buffer coat 102 which becomes as a subject, and B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> from -- it is the feature to include the composition in which the layer 110 which consists of a becoming hexagonal crystal phase carried out the laminating periodically by turns Consequently, the lattice strain resulting from the difference of the crystal phase of the crystal which constitutes a buffer coat is absorbed by the random interstratification which exists in a buffer coat.

[0024] The buffer coat which generally consists of a Lynn-ized boron system crystal can be formed using the following vapor-growth technology. For example, membranes can be formed by the halide (halide) vapor-growth (VPE) method which makes a boron trichloride (chemical formula : BCl<sub>3</sub>) the source of boron (B), and makes a phosphorus trichloride (PCl<sub>3</sub>) the source of Lynn (P). Moreover, membranes can be formed by the organic-metal pyrolysis vapor growth (the MOCVD method) which makes a borane (chemical formula : BH<sub>3</sub>) or a diboron hexahydride (chemical formula : B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) the

source of boron (B), and makes a phosphine (chemical formula :P H<sub>3</sub>.) etc. the source of Lynn (P). Moreover, membranes can be formed by the hydride (hydride) vapor growth which uses halogenated compounds, such as a boron trichloride, and the hydride of Lynn, such as a phosphine, as a raw material.

[0025] In operation of this invention, in order to constitute a buffer coat by making the Lynn-ized boron polymer crystal (BalphaP beta:  $6 \leq \alpha \leq 13$ , beta= 1 or 2) into a subject, when the rate of the supply ratio of concentration of Lynn to boron is set or less to about 150, it is convenient at the time of membrane formation of the buffer coat by the above-mentioned vapor growth. For example, it is desirable to make the rate of the supply ratio of concentration of the phosphorus trichloride (PCl<sub>3</sub>) to a boron trichloride (BCl<sub>3</sub>) or less into about 100 by the halide VPE method.

[0026] Moreover, like the above-mentioned, the general growth temperature about BP system crystal layer is an elevated temperature exceeding about 850 degrees C or more, especially about 1000 degrees C. However, at the elevated temperature of about 1100 to 1200 degrees C, the whole BP system crystal layer will become what consists of hexagonal BP polymer crystals. That is, a cubic cannot be made inherent with sufficient convenience with a desirable weight ratio. On the other hand, if membrane formation temperature is comparatively set as low temperature, the probability that a cubic crystal phase will appear will tend to go up. The temperature used desirably for the buffer coat which consists of a Lynn-ized boron system crystal which makes a subject hexagonal [ which includes a cubic crystal with the suitable content which this invention presents ] to be stabilized is from about 800 degrees C to about 1050 degrees C.

[0027] Furthermore, it is in obtaining the buffer coat which consists of a Lynn-ized boron system crystal which makes hexagonal a subject, and in order to gain the buffer coat which is especially inherent in the periodic structure of a hexagonal phase and a cubic phase, it is necessary to limit the range of growth temperature more. BCl<sub>3</sub> etc. -- by the halide VPE method which uses a trichloride as a raw material, the range of desirable membrane formation temperature is 850 degrees C - 950 degrees C about By the MOCVD method which uses a diboron hexahydride (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) and a phosphine (PH<sub>3</sub>) as a raw material, suitable growth temperature is about 900 degrees C - about 980 degrees C. this temperature out of range and B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> which formed membranes especially at about 800-degree C low temperature the buffer coat made into a subject -- a cubic -- the crystal grain 113 which the whole abbreviation becomes from a cubic phase so that the lattice image which the content of BP increased with about 10%, and was typically shown in drawing 2 may see -- B<sub>13</sub>P<sub>2</sub> of the circumference It has the internal morphology buried in the layer 110 which consists of a hexagonal phase. Namely, the situation where the field where the whole consists of cubic phases exists independently is caused, and the multistory structure a cubic phase and a hexagonal phase come to carry out a laminating by turns will be in the state of being hard to conclude.

[0028]

[Example] (Example 1) III which carried out the laminating of the Lynn-ized boron polymer crystal (B<sub>13</sub>P<sub>2</sub>) through the buffer coat constituted as a subject hereafter on the cubic single crystal substrate which consists of an Si single crystal and which makes hexagonal a subject The case where light emitting diode (Light Emitting Diode) is constituted from a laminated-structure object possessing a group nitride semiconducting-crystal layer is made into an example, and this invention is explained concretely.

[0029] Drawing 3 is the cross section showing the composition of the outline of Light Emitting Diode 10 concerning this example. The short wavelength light Light Emitting Diode 10 is constituted considering the laminated-structure object 20 which uses a {001}-Si single crystal as a substrate 101 as a parent material. The laminated-structure object 20 is the buffer coat 102 containing the low-temperature buffer coat deposited on the front face of the n form Si substrate 101, and III which carried out the laminating on this buffer coat 102. It consists of light-emitting parts 106 which consist of a group nitride semiconducting-crystal layer.

[0030] The buffer coat 102 which sets thickness to about 42 micrometers consists of two-layer multistory structures of the 1st layer 102a and 2nd layer 102b. 1st layer 102a joined to the front face of

the Si substrate 101 consists of Lynn-ized boron monomers (BP) with a thickness of about 2 micrometers which formed membranes at 350 degrees C by the boron trichloride (chemical formula :  $\text{BCl}_3$ ) / phosphorus trichloride (chemical formula :  $\text{P} [3] \text{Cl}_3$ ) / the hydrogen ( $\text{H}_2$ ) system-of-reaction halide (halyde) VPE method. 1st layer 102a which is 1 composition layer of a buffer coat 102 constitutes the amorphous substance of Lynn-ized boron as a subject. The constituent except amorphous has the main polycrystalline substance (grain) of the single crystal object (grain) of the Lynn-ized boron monomer which exists in a junction interface with the Si substrate 101, and the Lynn-ized boron monomer which exists in the abbreviation center section of layer 102a. 2nd layer 102b is  $\text{PCl}_3 / \text{BCl}_3$  by the same halide VPE method. It is the crystal layer which set the supply ratio as about 60 and formed membranes on 1st layer 102a at 1030 degrees C. This layer 102b is n form layer (carrier concentration  $= 2.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) which doped Si using the disilane (chemical formula :  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), and thickness is about 40 micrometers. Therefore, 2nd layer 102b is hexagonal  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  to the usual X-ray diffraction method. It is proved that it is the buffer coat which made the subject the hexagonal crystal which makes a content 98 % of the weight. The component of others of 2nd layer 102b was the cubic Lynn-ized boron monomer, and the content was 2 % of the weight.

[0031] The layer which carried out the laminating to the front face of 2nd layer 102b is the n form hexagonal gallium-nitride ( $\text{GaN}$ ) layer 103 of Si dope which formed membranes by the halide VPE method as well as the case of a buffer coat 102. On the n form  $\text{GaN}$  layer (carrier concentration  $= 1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) 103, the hexagonal gallium-nitride indium mixed-crystal ( $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$ ) layer 104 of n form has deposited. On n form  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  layer 104, the laminating of the hexagonal-aluminum-nitride gallium mixed-crystal (aluminumgammaGa1-gammaN) layer 105 of p form of a magnesium (Mg) dope is carried out. moreover, the aluminum composition ratio in this p form aluminumgammaGa1-gamma N layer 105 (=gamma) -- the front face from the interface of  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  layer 104 -- going -- the direction of a laminating of this layer -- gamma -- 0.20 to 0 (zero) -- monotonous -- abbreviation -- inclination is attached so that it may decrease linearly The light-emitting part 106 of Light Emitting Diode10 consists of double hetero structures which use as an up clad layer the above-mentioned p form aluminumgammaGa1-gammaN layer 105 to which above  $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$  layer 104 which uses as a lower clad layer the above-mentioned n form  $\text{GaN}$  layer 103 which sets thickness to about 3 micrometers, and sets thickness to about 0.08 micrometers was made into the luminous layer, and thickness gave inclination to the aluminum composition ratio by 0.2 micrometers.

[0032] As the 1st layer 102a which constitutes a buffer coat 102, since above-mentioned each class 103, 104, and 105 which constitutes the light-emitting part 106 of Light Emitting Diode10 has laid the low-temperature buffer coat at 350 degrees C on Si substrate front face, it serves as a film which excels [ each ] in a continuity. Moreover, it is 2nd layer 102b which constitutes a buffer coat 102  $\text{B}_{13}\text{P}_2$  Because was constituted from a buffer coat which consists of a hexagonal crystal made into a subject, the crystallized type with which above-mentioned each class 103, 104, and 105 becomes considering hexagonal as a subject was unified. Hexagonal III which constitutes each class 103, 104, and 105 The weight ratio of a group nitride semiconducting-crystal layer was pushed, and was 97% in general.

[0033] The main part of Light Emitting Diode10 arranges the p form ohmic electrode 107 respectively on the front face of the aluminumgammaGa1-gammaN layer 105 to which the rear face of Si single crystal substrate 101 was made to carry out the inclination of the aluminum composition which is an up clad layer about the n form ohmic electrode 108 again, and constitutes it on it. Both ohmic electrodes 107 and 108 of both consist of aluminum.

[0034] Conduction of the operating current of 20mA (mA) was carried out to the forward direction between an electrode 107 and 108, and Light Emitting Diode10 was made to emit light. From Light Emitting Diode10, outgoing radiation of the blue glow which has the spectrum which sets emission center wavelength to about 455nm, and sets half-value width to about 12nm was carried out. The luminescence intensity measured using a common integrating sphere turned into high intensity of about 23 microwatts (muW).

[0035] (Example 2) In case Light Emitting Diode of a publication and same Light Emitting Diode are

constituted from this example in the example 1, the case where Light Emitting Diode is constituted from a laminated-structure object possessing the buffer coat which connotes the multistory structure a cubic crystal phase and a hexagonal crystal phase come to carry out a laminating by turns unlike the case of an example 1 is made into an example, and the content of this invention is explained more concretely.

[0036] Light Emitting Diode30 concerning this example 2 is shown in drawing 4. In this example 2, 1st layer (low-temperature buffer coat) 102a which becomes considering amorphous BP monomer as main at 400 degrees C by the diboron hexahydride (chemical formula : B-2 H6) / phosphine (PH3) / the hydrogen (H2) system MOCVD method was deposited on the {001}-Si single crystal substrate 101. The thickness of 1st layer 102a could be about 15nm. B13P2 [ hexagonal (rhombohedral structure) to a 1st layer 102a top ] The crystal layer made into a subject was formed at 930 degrees C as the 2nd layer (buffer coat) 102b which constitutes a buffer coat 102. PH3 / B-2 H6 at the time of membrane formation The supply ratio (=V/III ratio) was set as about 120, and was formed. B13P2 which constitute 2nd formed layer 102b The element of an except is cubic BP. the cubic of 2nd layer 102b -- if the content of BP depends on the analyzing method -- 4 % of the weight -- it is -- hexagonal B13P2 The content was 96 % of the weight.

[0037] When depending on the result which observed the internal configuration of 2nd layer 102b which sets thickness to about 8 micrometers by the cross-section transverse-electromagnetic method, the field where a cubic phase and a hexagonal phase live together existed in the interior of 2nd layer 102b. Here, in the field a cubic phase (layer which presents a cubic lattice), and a hexagonal phase (layer which presents a hexagonal lattice) come to carry out a laminating by turns periodically, existence of the random interstratification based on generating of a stacking fault was accepted. Inside the mutual periodic laminated structure of a cubic phase and a hexagonal phase, it depended on generating of this stacking fault, and it became what is recognized that influencing in the upper part of a crystal defect is suppressed with sufficient convenience.

[0038] Like \*\*\*\*, the crystal defect was absorbed and the laminating of the aluminumgammaGa1-gammaN layer 105 which attached inclination was carried out to the Si dope n type GaN layer 103, Ga0.90In0.10N layer 104, and aluminum composition ratio which have the laminated-structure object, the same thickness, and carrier concentration of a publication in the above-mentioned example 1, respectively on the buffer coat 102 which consists of composition which suppresses introduction of the defect to the upper part. And the laminated-structure object 40 of the Light Emitting Diode use possessing the light-emitting part 106 which uses the Si dope n type GaN layer 103 as a lower clad layer, makes Ga0.90In0.10N layer 104 a luminous layer, and uses the aluminumgammaGa1-gammaN layer 105 (however, the inclination of gamma= 0.20->0 is given to aluminum composition ratio like the example 1) as an up clad layer was constituted. p form and the n form ohmic electrodes 107 and 108 were formed in the laminated-structure object 40 like the example 1.

[0039] Thus, from produced Light Emitting Diode30, when conduction of the 20mA current was carried out to the forward direction, the blue glow which sets main wavelength to 455nm was emitted. Though Light Emitting Diode30 of above-mentioned Light Emitting Diode10 and above-mentioned luminescence wavelength of an example 1 produced by this example 2 was the same, the half-value width of an emission spectrum was still narrower as compared with Light Emitting Diode of about 10nm and an example 1. Moreover, the luminescence intensity measured using a common integrating sphere is about 26microW, and was further set to Light Emitting Diode of high luminescence intensity from Light Emitting Diode of an example 1. Thus, since a crystal defect can form the light-emitting part which consists of a few crystal layer on the buffer coat which connotes the composition which can absorb the lattice strain resulting from the difference of a crystal phase, as compared with Light Emitting Diode produced in the example 1, blue Light Emitting Diode of high intensity which is more excellent in monochromaticity is brought about in the example 2.

[0040]

[Effect of the Invention] III which will make hexagonal a subject on the substrate which consists of an Si single crystal of a sphalerite type cubic if it depends on invention of this specification according to claim 1 The laminated-structure object which consists of a group nitride semiconducting-crystal layer

can be constituted. From such a laminated-structure object, emission spectrum half-value width is \*\*\*\*\* (ed) and compound semiconductor element, such as Light Emitting Diode which is excellent in monochromaticity and is excellent in properties, such as having high luminescence intensity, is brought about.

[0041] If it is in Light Emitting Diode, LD, etc. by the ability using as a substrate sphalerite type Si single crystal which there is conductivity and moreover presents clear cleavage nature especially unlike sapphire, formation or decision (chip-izing) of an ohmic electrode can carry out easily, and the compound semiconductor element which is excellent in a property can produce simple like the above.

[0042] Moreover, III which is excellent in the crystallinity formed as a ground layer in the crystal layer which can offer the composition which can absorb the lattice strain resulting from the difference of a crystal phase with sufficient convenience if it depends especially on invention of this specification according to claim 2, and is inherent in this structure From the laminated-structure object which consists of a group nitride semiconductor layer, it is effective in compound semiconductor element, such as the Light Emitting Diode which is excellent in properties, such as luminescence intensity, being brought about.

---

[Translation done.]